

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges RICHARD

Pharmacien

Licencié ès-sciences

Chargé de travaux à la Faculté de Pharmacie

1^{re} THÈSE - Contribution à l'étude des cétones α chlorées.

2^e THÈSE - Propositions données par la Faculté :

Soutenues le 19 février 1936 devant la Commission d'examen

MM. COURTOT *Président.*

PRÉVOST } *Examineurs.*
De MALLEMANN. }

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1936

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges RICHARD

Pharmacien

Licencié ès-sciences

Chargé de travaux à la Faculté de Pharmacie

1^{re} THÈSE - Contribution à l'étude des cétones α chlorées.

2^e THÈSE - Propositions données par la Faculté :

Soutenues le 19 février 1936 devant la Commission d'examen

MM COURTOT *Président.*

PRÉVOST } *Examineurs.*
De MALLEMANN. }

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1936

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FEREE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

Professeurs:

MM. CUENOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.	Chimie industrielle.
CORNUBERT	Chimie organique.
BOURION.	Chimie physique et Electr- chimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... ..	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
N... ..	Chimie.
LONGCHAMBON. .	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY.	Géologie de Lorraine.

Maîtres de Conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL

Analyse supérieure.

Secrétaire: M. BERTRAND



A MES PARENTS.

*Témoignage de vive affection et
d'infinie reconnaissance.*

A MES BEAUX PARENTS.

Hommage respectueux.

A MA FEMME ET A MA FILLE.

Hommage de profonde tendresse.

A mon Maître

MONSIEUR LE PROFESSEUR PREVOST.

Hommage respectueux et reconnaissant.

A mon Président de Thèse

MONSIEUR LE PROFESSEUR COURTOT.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DE MALLEMANN.

Hommage de profonde gratitude.

*A tous mes Maîtres de la Faculté de Pharmacie et de la
Faculté des Sciences.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

CÉTONES α CHLORÉES

AVANT-PROPOS

Le Professeur FAVREL, en m'accueillant dans son laboratoire m'avait tout de suite incité à ne pas limiter mon activité aux études pharmaceutiques, mais à m'essayer dans le domaine de la science pure.

Encouragé dans cette voie par M. le Professeur PRÉVOST, venu de l'Ecole Normale Supérieure pour occuper la chaire de mon regretté Maître FAVREL, je me suis appliqué à obtenir la licence ès-sciences physiques.

Le travail quotidien au laboratoire de M. PRÉVOST m'a rendu plus vivants les enseignements théoriques que je tenais de mes Maîtres de la Faculté des Sciences.

M. le Professeur COURTOT a mis volontiers à ma disposition les ressources de son laboratoire; je lui suis redevable de conseils éclairés. Je ne saurais trop le remercier d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

C'est pour moi un honneur et un réel plaisir de compter parmi les membres du jury M. le Professeur DE MALLEMAN, dont les leçons m'ont initié autrefois à la physique classique et qui me permet aujourd'hui d'aborder dans la seconde thèse l'un des points les plus attrayants de la physique moderne.

M. le Professeur PRÉVOST fut mon Maître de tous les jours. Il m'a initié à la recherche scientifique, m'en a fait partager les joies et les déboires. Je suis heureux d'apporter ici une confirmation expérimentale, de plus, à sa remarquable théorie ionique des réactions organiques.

M. PRÉVOST ne devait pas terminer sa carrière à la Faculté de Pharmacie de Nancy. Sa brillante promotion à

la Faculté des Sciences de Lille me prive d'un Maître éminent qui, poursuivant avec un absolu désintéressement la recherche de la vérité, sait disperser autour de lui ses idées et ses conseils pour le profit des jeunes, leur laissant une large part du bénéfice des travaux en collaboration.

Ne pouvant lui apporter ici que l'assurance de ma profonde reconnaissance, je lui prouverai du moins la confiance entière que j'ai en ses jugements en sollicitant de lui son appui pour guider mes pas hésitants.

Ce m'est un agréable devoir d'évoquer la physionomie des Maîtres de mes premières années d'études. Deux éminents chimistes organiciens en particulier, ont contribué à ma formation scientifique: M. le Professeur VAVON et M. le Professeur PASTUREAU; celui-ci élu depuis, Doyen de la Faculté de Pharmacie a su par sa bienveillance, faciliter ma tâche.

A tous ceux qui se sont intéressés à mon éducation scientifique j'adresse un merci respectueux et bien sincère.

Je n'oublie pas aussi, que, si j'ai pu poursuivre ce travail je le dois en bonne part à une subvention dont la Caisse Nationale des Sciences a bien voulu me faire bénéficier. J'adresse respectueusement aux Membres éminents du Conseil de cette Institution, l'hommage de ma profonde gratitude.

Je n'aurai garde enfin d'omettre tous mes amis, camarades de pharmacie et de l'Institut Chimique. Je tiens notamment à remercier mes camarades BARBIER et AUBERTEIN pour l'aide précieuse qu'ils m'ont accordée dans la réalisation d'une technique très spéciale.

PARTIE THÉORIQUE

Le sujet de ce travail m'a été suggéré par M. le Professeur PRÉVOST dans le but de voir s'il était possible de préparer les oxydes d'acétylène: $R. C \equiv C. R'$ et d'en étudier éventuellement les propriétés.

On pouvait en effet, penser que l'action de la potasse sèche et pulvérisée sur la cétone chlorée



se bornerait à un enlèvement d'acide chlorhydrique à la forme énolique $R - CCl = C(OH) - R'$ et conduirait ainsi au corps cherché.

Or il n'en est rien, la potasse enlève bien une molécule d'acide chlorhydrique à la forme énolique de la cétone chlorée, mais le radical bivalent libéré subit une transposition analogue à celle qui suit la rupture des oxydes d'éthylène et on obtient un cétène ou plus exactement son produit d'hydratation.

M. le Professeur PRÉVOST me proposa alors de faire une étude générale et approfondie des cétones α chlorées, encore peu étudiées.

Dans ce but j'ai préparé en série aromatique:

Le chloro-2-phényl-1-éthanal-1; (ω chlore acétophénone);

La chloro-1-phényl-1-propanone;

La chloro-1-phényl-1-butanone-2;

La chloro-2-phényl-1-butanone;

Le chloro-2-diphényl-1-2-éthanal; (ω chlore- ω -phényl-acétophénone);

La chloro-1-diphényl-1-1-propanone;

Le chloro-2-triphényl-1-2-2-éthanal ; (ω chlore- ω - ω -diphényl-acétophénone) ;

Le chloro-2-diphényl-1-3-propanal ; (ω chlore- ω -benzyl-acétophénone).

En série grasse :

La chloro-propanone et la chloro-3-butanone.

Avant moi déjà, MM. FAVREL et PRÉVOST (1) avaient fait agir le cyanure de potassium sur l'acétylacétate d'éthyle α chloré, et avaient obtenu l'éther méthylcyanoglycidique. Plus tard, mon camarade SOMMIÈRE, dans sa thèse d'Université (2), étudia l' α chlorodibenzylcétone. Les résultats obtenus par MM. FAVREL et PRÉVOST, SOMMIÈRE et moi-même s'interprètent facilement si on les examine à la lueur des théories ioniques que MM. PRÉVOST et KIRRMANN ont exposées au *Bulletin de la Société Chimique de France* (3).

(1) FAVREL et PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 49, 1931, p. 261.

(2) SOMMIÈRE. — Thèse Doctorat, Université, Nancy, juill. 1932.

(3) PRÉVOST et KIRRMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 49, 1931, p. 194 et 1309.

Voici les grandes lignes de ce travail :*

L'hypothèse fondamentale est que les réactions organiques sont généralement des réactions d'ions. Les molécules ou tronçons de molécules que les théories classiques appellent radicaux bi ou monovalents, possèdent, au moment de la réaction, des charges électriques localisées. La structure atomique adoptée est celle de BOHR et LANGMUIR.

MM. PRÉVOST et KIRRMANN insistent sur l'importance fondamentale du doublet électronique. Comme BOHR et LANGMUIR, ils admettent que les liaisons de la chimie organique sont (à l'exception des liaisons du métal dans quelques dérivés métalliques) des liaisons de covalence, alors qu'en chimie minérale, on rencontre des électrovalences et des covalences.

Dans l'électrovalence, correspondant à un transfert d'électrons, la liaison est due à une attraction électrostatique des charges globales des ions, attractions supposées concentrées en leur centre.

Dans la covalence la liaison peut être considérée, en première approximation comme formée par l'enchaînement de trois attractions : deux d'entre elles s'exerçant entre le doublet et le noyau, la troisième beaucoup plus forte, s'exerçant entre les électrons d'un même doublet ; ceci explique que la rupture d'une covalence se fait entre le doublet et l'un des noyaux et non entre les deux électrons de ce doublet. L'ionisation d'une covalence exige un apport extérieur d'énergie correspondant à ce que M. le Professeur Jean PERRIN appelle le complément critique d'énergie. L'ionisation des covalences obéit aux règles suivantes :

(*) Les pages numérotées en chiffres romains sont un résumé des théories ioniques de MM. PRÉVOST et KIRRMANN, que j'ai jugé utile de faire afin de faciliter la compréhension de ce qui suit.

1° La rupture d'une liaison se fait dans le sens qui laisse le doublet de covalence à l'atome qui a la tendance la plus négative: si les atomes liés sont différents, le plus négatif est celui qui est situé le plus à droite dans la classification périodique. S'ils sont identiques, la tendance est déterminée par les substituants, selon des lois que préciserà l'étude de l'influence électrostatique.

2° L'hydrogène, très particulier, sera étudié plus loin.

3° Un atome ne prend jamais deux charges positives, mais il peut se comporter comme s'il prenait simultanément deux charges de signes contraires.

4° L'ionisation n'aboutit pas toujours à un découpage de la molécule: le départ de deux substituants de signes contraires, l'ouverture d'une double liaison, la rupture d'une chaîne fermée, conduisent généralement à la formation d'ions bipolaires globalement neutres.

5° Si dans une molécule organique, plusieurs fonctions s'ionisent simultanément, elles le font de manière à faire prendre aux atomes contigus des charges alternées. Il en résulte alors des ions multipolaires de la forme,

$\overset{+}{A} - \overset{-}{B} - \overset{+}{C} - \dots$, dont la formation est plus facile que celle des ions unipolaires.

Considérons une molécule de bromure d'allyle:

$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$. L'ionisation du brome laisse l'ion

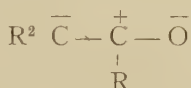
positif unipolaire, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \overset{+}{\text{CH}}^2$, que l'ouverture par induction de la double liaison, transforme en l'ion tripolaire:



Mais ceci n'est qu'un moyen d'explication: l'ionisation de la double liaison ne suit pas celle du brome, mais l'accompagne: il en résulte que la facilité d'ionisation du brome sera, en définitive, du même ordre que celle de la double liaison; le brome du bromure d'allyle est beaucoup plus mobile que celui d'un bromure primaire saturé.

Ceci est généralisable. Toutes les fois que deux fonctions en s'ionisant simultanément tendent à former un ion multipolaire à charges alternées, la facilité d'ionisation de la moins mobile d'entre elles est augmentée. Ces deux fonctions s'ionisent en résonnance ; MM. PRÉVOST et KIRRMANN nomment :

1° *Résonnateur positif*. — Un système doublement lié tel que $C = O$, qui n'a d'effet marqué que sur l'ionisation d'un substituant positif en α . Le seul ion tripolaire à envisager étant :



Mais cette théorie de la résonnance est restrictive et si l'on admet les oscillations des liaisons, précédant leur rupture, un résonnateur positif peut très bien également, mais dans une plus faible mesure, favoriser la mobilité d'un substituant négatif en α .

2° *Résonnateur négatif*. — Un système doublement lié tel que $-N = CR^2$ qui augmente la mobilité d'un substituant négatif en α . L'ion tripolaire à envisager dans ce cas, est :



3° *Résonnateur amphotère*. — Un système doublement lié tel que $-RC = CR^2$ pouvant donner des ions tripolaires positifs ou négatifs :



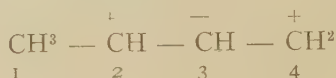
Les effets de deux ou trois résonnateurs sur la mobilité d'un substituant en α doivent s'ajouter arithmétiquement si les résonnateurs sont amphotères ou de même signe. Un résonnateur de signe opposé à l'ionisation d'un substituant mobile ne vient en rien diminuer l'effet des résonnateurs de même signe.

Synionie:

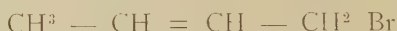
Considérons le butène — 2 ol — 4:



et opposons lui un réactif susceptible d'ioniser l'hydroxyle et de le remplacer par un ion $\overline{\text{Br}}$. S'il y a résonnance entre l'ionisation de l'hydroxyle et celle de la double liaison, on obtient l'ion tripolaire:



L'ion $\overline{\text{Br}}$ qui doit remplacer l'ion $\overline{\text{OH}}$ a deux places, au choix, sur cet ion tripolaire. Comme on obtient le bromure de crotyle:



il se trouve que l'ion brome se fixe sur le pôle primaire; une double liaison apparaît alors entre les carbones 2 et 3, par saturation réciproque des charges, et le principe de substitution est satisfait.

Mais si nous partons du butène 1 — ol — 3:



nous aurions, dans l'hypothèse d'un remplacement simple, un bromure secondaire; en admettant une ionisation en résonnance, le bromure obtenu ne peut être que le bromure de crotyle, puisqu'il s'agit de la fixation de l'ion $\overline{\text{Br}}$ sur le même ion tripolaire. C'est ce que l'on constate expérimentalement, et l'anomalie de la seconde réaction s'explique bien par l'intermédiaire de cet ion tripolaire.

Les deux alcools sont dits « isomères synioniques ».

Mais pour résoudre le problème de la mobilité d'un substituant ionisable, il faut adjoindre à la théorie des résonnateurs, celle de l'induction électrostatique *a*.

Cette théorie précise que, toutes choses égales d'ailleurs, un substituant R plus négatif que R' rend plus positif l'atome voisin et par conséquent le brome plus mobile dans la molécule R — CH² Br, que dans la molécule R' — CH² Br. Mais MM. PRÉVOST et KIRRMANN montrent que la comparaison directe des négativités de deux radicaux ne peut être déterminée qu'en appliquant les raisonnements inverses à d'autres cas connus et la théorie se confond, du moins dans son application et avec de nombreuses restrictions, avec celle de la capacité affinitaire.

L'influence β est la conséquence directe de l'influence α , mais si l'influence α est faible, l'influence β est en général négligeable.

Mobilité de l'Hydrogène:

C'est ici que les conceptions de MM. PRÉVOST et KIRRMANN sont entièrement nouvelles. Je ne les rappellerai point, j'indiquerai seulement les conclusions auxquelles ces auteurs sont arrivés.

L'atome d'hydrogène est sous une triple influence:

- a) *La résonnance*, où il se comporte comme un ion positif ordinaire;
- b) *La polarité induite*, où il se comporte comme les halogènes;
- c) *La solvation* qui lui est propre.

Dans un dernier mémoire M. PRÉVOST (4) suppose que le rôle des protons n'est que de neutraliser « le squelette déshydrogéné » en occupant, au mieux, les doublets électroniques libres. Cette manière de voir, si elle modifie profondément les conceptions classiques sur la mobilité de l'hydrogène, n'enlève rien à la valeur pratique des conclusions précédentes.

(4) PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 2, 1935, p. 1119.

Appliquons maintenant les données théoriques exposées ci-dessus aux cétones qui font l'objet de ce travail. Je les diviserai en trois groupes :

1° *Cétones chlorées de série aromatique dont l'halogène est en α du groupe carbonyle et du noyau benzénique* : $C^6 H^5 - CH Cl - CO - R$ (R est un radical aromatique ou gras).

A) *Mobilité de l'hydrogène.*

Dans la cétone, $C^6 H^5 - CH^2 - CO - R$, les hydrogènes soulignés sont mobiles, ils sont sous l'influence de deux résonnateurs, l'un positif, $R - CO$ et l'autre amphotère, $C^6 H^5$, qui renforce l'action du premier. Les cétones chlorées : $C^6 H^5 - CH Cl - CO - R$, se préparent très facilement par action de la quantité théorique de chlorure de sulfuryle sur la cétone non halogénée correspondante.

Chez la cétone chlorée, l'halogène augmente encore, par influence α , la mobilité de l'hydrogène porté par le même carbone que lui : ces cétones chlorées rougissent l'hélianthine. Ceci explique que, si on oppose à la cétone chlorée un dérivé alcalin d'un composé dont l'acidité est du même ordre que celle de la cétone chlorée, (et a fortiori si elle est très inférieure) la réaction est anormale. Il se fait un dérivé métallique, puis un départ de chlorure alcalin. C'est le cas de la potasse et du méthylate de sodium.

B) *Mobilité du chlore.*

Le groupe carbonyle diminue la mobilité du chlore en conférant au carbone qui porte l'halogène une tendance négative, mais le noyau benzénique agissant comme résonnateur négatif s'ionise en résonnance avec le chlore, qui se montre alors mobile ; l'acétate, le phénate de sodium, et

l'eau conduisent à des produits normaux de double décomposition.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène de la cétone : $C^6 H^5 - CH^2 - CO - R$ par un noyau benzénique tend à rendre le carbone qui le porte plus positif encore et le chlore plus mobile encore, si tant est que cet effet n'est pas annihilé par l'empêchement stérique du nouveau noyau benzénique.

De fait, la cétone, $(C^6 H^5)_2 CCl - CO - R$ possède un chlore un peu plus mobile que celui de la cétone



2° Cétones chlorées de série aromatique dont l'halogène est situé en α du groupe carbonyle et en β du noyau benzénique $C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - R$.

A) Mobilité de l'hydrogène:

Dans la cétone $C^6 H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - R$, les hydrogènes soulignés se trouvent sous l'influence du résonateur $R - CO$, mais l'action du noyau benzénique est ici négligeable: ces hydrogènes sont mobiles, les cétones chlorées $C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - R$, se préparent facilement par action de la quantité théorique de chlorure de sufuryle sur les cétones:



Le chlore augmente encore, toujours par influence α , la mobilité de l'hydrogène porté par le même atome de carbone que lui; les réactions sont anormales avec la potasse sèche et le méthylate de sodium.

B) Mobilité du chlore:

1° R est un radical phénylique:



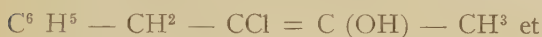
Le chlore présente alors une mobilité faible.

2° R est de la forme : — CHR² :



La mobilité de l'halogène est alors sensiblement la même que dans les cas précédents.

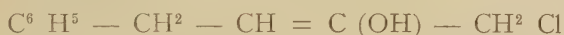
L'hydrogène souligné semble donc intervenir nettement dans les réactions de remplacement de l'halogène. Pour rendre compte de cette intervention, il suffit de considérer les deux formes énoïques possibles de la chlorocétone :



Il y a évidemment équilibre entre ces deux formes puisqu'il y a équilibre entre chacune d'elles et la forme cétonique.

La seconde forme contient un halogène allylique, par conséquent mobile (peut-être un peu moins cependant que si le carbone n'était pas hydroxylé).

Mais si cette forme allylique intervient vraiment dans le remplacement de l'halogène, elle représente un isomère synionique de

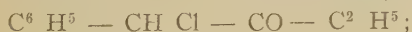


En conséquence les réactions de double décomposition doivent conduire au même résultat avec :



ce que j'ai vérifié.

Si l'on tente, d'ailleurs, d'établir un classement par mobilités décroissantes de l'halogène des cétones chlorées étudiées en série aromatique, on arrive au résultat suivant :



- 4) $(C^6 H^5)^2 CCl - CO - C^6 H^5$;
- 5) $C^6 H^5 - CH \cdot Cl - CO - C^6 H^5$;
- 6) $C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - C^6 H^5$.

La classification précédente se confond avec celle des vitesses de double décomposition normale, classification que l'on peut obtenir aisément en titrant le chlorure alcalin formé au bout d'un temps fixe donné dans l'action de l'acétate de sodium sur les cétones α halogénées.

Pour cela on part de quantités équimoléculaires de cétone chlorée (M/20) que l'on additionne de la quantité correspondante d'acétate de sodium et de 100 cc. d'acide acétique. On porte au bain-marie pendant 40 minutes. Au bout de ce temps, on traite par l'eau et on extrait la matière organique à l'éther. La couche aqueuse, décantée, est complétée à 500 cc. avec de l'eau distillée. Le titrage du chlorure alcalin se fait sur 10 cc. de cette solution.

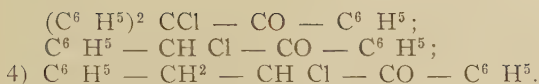
Voici les résultats auxquels je suis parvenu :

10 cc solution précédente + 2 cc acide nitrique + 15 cc $NO^3 Ag N/10$:

	$NO^3 Ag$		%
	restant	utilisé	
$(C^6 H^5)^2 CCl - CO - CH^3$	5 ^{cc}	10 ^{cc}	100
$C^6 H^5 - CH Cl - CO - CH^3$	7 ^{cc} 7	7 ^{cc} 3	73
$C^6 H^5 - CH Cl - CO - C^2 H^5$	7 ^{cc} 6	7 ^{cc} 4	74
$C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - CH^3$	10 ^{cc} 9	4 ^{cc} 1	41
$(C^6 H^5)^2 CCl - CO - C^6 H^5$	11 ^{cc} 5	3 ^{cc} 5	35
$C^6 H^5 - CH Cl - CO - C^6 H^5$	12 ^{cc} 1	2 ^{cc} 9	29
$C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - C^6 H^5$	14 ^{cc} 8	0 ^{cc} 2	2

Cette classification n'a rien d'absolu, elle permet simplement de distinguer quatre groupes :

- 1) $(C^6 H^5)^2 CCl - CO - CH^3$;
- 2) $C^6 H^5 - CH Cl - CO - CH^3$;
 $C^6 H^5 - CH Cl - CO - C^2 H^5$;
- 3) $C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - CH^3$;



De plus, j'ai étudié comparativement la mobilité du chlore :

d'une part, dans les composés : $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$ et $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$, et j'ai trouvé que l'halogène était plus mobile chez le premier que chez le second ;

d'autre part, dans les composés :

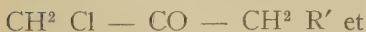
$\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$
et $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CH}^2 - \text{C}^6 \text{H}^5$, et j'ai trouvé que l'halogène était un peu plus mobile chez le second que chez le premier.

Il est alors naturel d'admettre que la mobilité de l'halogène est diminuée (ou tout au plus conservée) par le voisinage en α d'une fonction cétone ; mais, par contre, qu'elle est augmentée dans le cas d'une émolisation possible de cette fonction cétone où l'hydrogène émolisant serait fourni par un méthylène voisin de cette fonction et non pas par le carbone halogéné.

Cette manière de voir trouve d'ailleurs une pleine confirmation dans le fait que le chloro - 2 - phényl - 1 - éthanal : $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^2 \text{Cl}$, est sans action sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. (5).

Dans cette cétone chlorée il n'y a en effet pas possibilité d'émolisation avec un hydrogène porté par un carbone non halogéné.

3° Cétones chlorées de série grasse :



R' étant de l'hydrogène ou un radical gras.

(5) COLLET. — *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1897, p. 507.

A) *Mobilité de l'hydrogène:*

Dans la cétone: $\overset{1}{\text{CH}^3} - \overset{2}{\text{CO}} - \overset{3}{\text{CH}^2} \text{R}'$, les hydrogènes portés par les carbones 1 et 3 sont également mobiles, étant influencés également par le résonnateur — CO. Le chlorure de sulfuryle donne un mélange des deux cétones: $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^2 \text{R}'$ et $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH} \text{Cl} - \text{R}'$.

J'ai fait l'étude des cétones: $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$ et $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH} \text{Cl} - \text{CH}^3$.

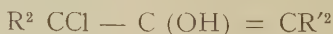
Les atomes d'hydrogène primaire et secondaire, sont mobiles pour les mêmes raisons que dans les cas examinés précédemment.

La potasse et le méthylate de sodium conduisent à des réactions anormales.

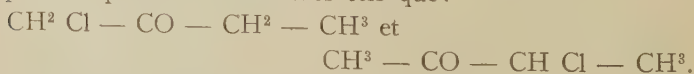
B) *Mobilité du chlore:*

Ici aucun résonnateur amphotère ne rend l'halogène mobile, mais toutes les cétones étudiées sont de la forme: $\text{R}'^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{CH} \text{R}'^2$.

On peut supposer, comme dans le dernier cas envisagé, que le remplacement de l'halogène se fait dans l'halogénure allylique



Ce qui exige d'une part, une bonne mobilité de l'halogène, d'autre part, l'identité des produits de double décomposition pour deux isomères tels que:



J'ai vérifié ces deux faits.

J'en ai terminé avec ces considérations purement théoriques, et je vais maintenant indiquer les résultats de mon travail. Cet exposé comprendra deux parties:

1° *Exposé des résultats d'ensemble:*

J'y étudie l'action de chaque réactif (potasse sèche, méthylate de sodium, cyanure de potassium, benzène en présence de chlorure d'aluminium, eau en présence de carbonate de sodium, acétate et phénate de sodium), sur les diverses cétones préparées et j'essaie d'interpréter les résultats obtenus.

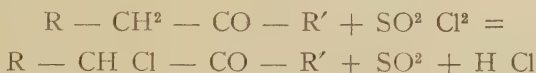
2° *Partie descriptive:*

Dans celle-ci les cétones sont étudiées successivement dans leur action sur les différents réactifs employés.

EXPOSÉ DES RÉSULTATS D'ENSEMBLE

PRÉPARATIONS DES CÉTONES α -CHLORÉES.

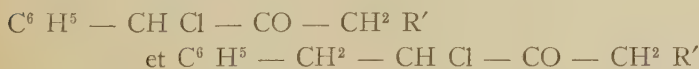
Les cétones chlorées que j'ai étudiées ont été préparées par action d'un léger excès de chlorure de sulfuryle sur les cétones non halogénées correspondantes (1,1 molécule gr. de chlorure de sulfuryle pour une molécule gr. de cétone):



Cette méthode de préparation n'est pas nouvelle: c'est ainsi que HENRY, prépare la chloro - 3 - butanone (6) $CH^3 - CO - CH Cl - CH^3$, mais je suis arrivé à la mettre au point et à obtenir des rendements variant entre 70 et 85 %. J'ai montré que la chloration des cétones par le chlorure de sulfuryle se faisait toujours en α du groupe carbonyle et que, de plus, chez les cétones de série aromatique:

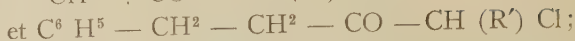


(R' étant de l'hydrogène ou un radical gras) elle avait lieu en α et en β du noyau benzénique, c'est-à-dire qu'elle conduisait aux cétones:

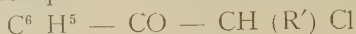


(6) HENRY, — *Chem. Zentralblatt*, 1900, p. 1123.

et non aux cétones :



il est bien évident que lorsque le carbonyle est situé en α du noyau benzénique la cétone chlorée obtenue est :



J'ai obtenu :

le chloro-2-phényl-1-éthanal-1 :



la chloro-1-phényl-1-propanone :



Eb = 107-108° sous 6 m/m.

la chloro-1-phényl-1-butanone-2 :



Eb = 117-118° sous 10 m/m.

la chloro-2-phényl-1 butanone :



Eb = 119°5 sous 11 m/m.

le chloro-diphényl-1-2 éthanal :



la chloro-1-diphényl-1-1 propanone :



le chloro-triphényl-1-2-2 éthanal :



le chloro-2-diphényl-1-3 propanal :



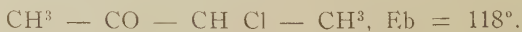
seules de ces cétones le chloro-2-phényl-1-éthanal et le chloro-diphényl-1-2-éthanal étaient connus.

En série grasse j'ai étudié :

la chloro-1 propanone : $CH^2 Cl - CO - CH^3$, Eb = 119°.

la chloro-1 butanone-2 : $CH^2 Cl - CO - C^2 H^5$, Eb = 134°.

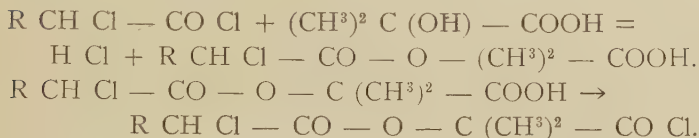
la chloro-3 butanone :



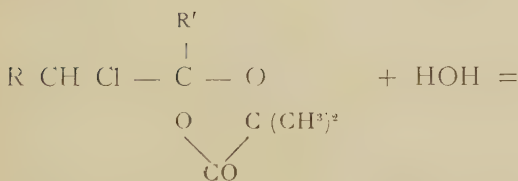
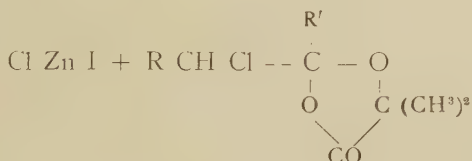
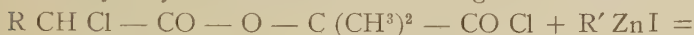
cétones connues.

BLAISE a indiqué au *Bulletin de la Société Chimique* (6') une méthode de préparation des cétones α monochlorées, par action des chlorures d'acide chlorés sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc.

Il condense un acide alcool convenable avec le chlorure d'acide chloré et il transforme l'éther-sel ainsi obtenu, en chlorure d'acide :



Ce chlorure d'acide est ensuite traité par le dérivé organozincique convenable; on est ainsi conduit au cycloacétal dont l'hydrolyse fournit la cétone halogénée attendue :



Comme acide alcool, BLAISE donne la préférence à l'acide α oxy-butyrique, facile à préparer et à obtenir pur.

Par cette méthode, BLAISE a préparé la chlorométhyl-éthyl-cétone, la chloro méthyl-n-propyl-cétone, et l' α -chloro-n-propyl-éthylcétone.

6' BLAISE. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 15, 1914, p. 666-673.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

La cétone chlorée: $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{R}$ (Ar' étant un radical aromatique et R un radical quelconque), en solution dans l'éther anhydre, est disposée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant: elle est additionnée lentement de quatre fois la quantité théorique de potasse sèche et finement pulvérisée. Chaque addition de potasse produit dans le liquide une coloration allant du rose au rouge suivant les cas, disparaissant par agitation, tandis que l'éther entre en ébullition. Sur la fin de la réaction, le liquide se prend parfois en une masse gélatineuse qui, après un repos de quelques heures, se sépare en une phase liquide et une phase solide d'aspect cristallin.

La phase liquide abandonne, après évaporation de l'éther, les deux corps:

$\text{Ar}' - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R}$ et $\text{Ar}' - \text{CO} - \text{CO} - \text{R}$, dont la formation constitue un exemple de plus d'oxydo-réduction opérée par la potasse.

—1° En série aromatique j'ai ainsi obtenu:

la phényl-1-propanone: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$;

le phényl-1-propanone-al-1: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$;

dans le cas de: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

la phényl-1-butanone-2: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^2 \text{H}^5$;

le phényl-1-butanone-2-al-1:



dans le cas de: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^2 \text{H}^5$.

la phényl-1 butanone-3:



dans le cas de: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$;

le diphényl-1-2 éthanal: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$;

le diphényl éthane dial: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$;

dans le cas de: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$.

le diphényl-1-3 propanal :

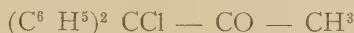


dans le cas de :



Dans l'action de la potasse sur :

la chloro-1-diphényl-1-1-propanone :



et le chloro-1-triphényl-éthanal-2 :



l'évaporation de l'éther n'a laissé aucun résidu.

2° *En série grasse :*

J'ai pu mettre en évidence la présence de :

propanone : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$;

propanone-al : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHO}$;

dans le cas de : $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

butanone : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^2 \text{H}^5$;

butane dione : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$;

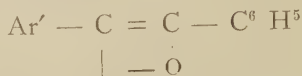
dans le cas de : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH Cl} - \text{CH}^3$.

La phase solide est soluble dans l'eau. La solution précipite, par addition d'un acide minéral, un mélange d'acide benzoïque et de l'un des acides : $\text{Ar}' - \text{CH}(\text{R}) - \text{CO}^2 \text{H}$ ou $\text{Ar}' - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{R}) - \text{CO}^2 \text{H}$ suivant que, dans la cétone chlorée réagissante, le radical R est aromatique ou gras. La formation de ces acides est facile à interpréter.

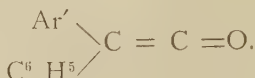
Cétone : $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$.

On peut admettre que la cétone réagisse sous sa forme énolique $\text{Ar}' - \text{CCl} = (\text{OH}) - \text{C}^6 \text{H}^5$, dont la potasse

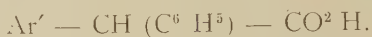
élimine une molécule d'acide chlorhydrique. On est alors conduit au corps instable :



qui, subissant une transposition analogue à celle qui suit la rupture des oxydes d'éthylène, donne naissance au cétène :



Or, les cétènes s'hydratent pour donner des acides, ici l'acide :



J'ai ainsi obtenu :



le diphényl-éthanoïque : $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{CH} - \text{CO}^2 \text{H}$;



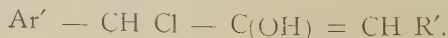
le diphényl-2-3 propanoïque :



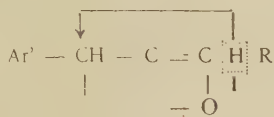
Si on voulait appliquer l'interprétation précédente à cette cétone, l'acide obtenu devrait être



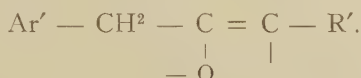
et non $\text{Ar}' - \text{CH}^2 - \text{CH} (\text{R}') - \text{CO}^2 \text{H}$. On peut, aussi dans ce cas, admettre la formation intermédiaire d'une forme énolique à laquelle la potasse soustrait une molécule d'acide chlorhydrique, mais ici l'atome d'hydrogène énolisable ne serait pas celui voisin du chlore, mais celui porté par le méthylène voisin de la fonction cétone :



On obtient alors le corps instable :



qu'une migration de l'hydrogène transpose en l'isomère également instable :



En admettant pour ce dernier, la même évolution que dans le cas examiné précédemment, on est conduit au cétène :



dont l'hydratation conduit à l'acide :

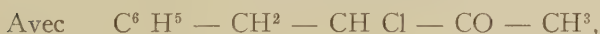


trouvé.

J'ai ainsi obtenu :



le phényl-3-propanoïque :



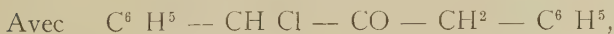
le phényl-4 butanoïque :



le méthyl-2-phényl-3 propanoïque :



le diphényl-3-propanoïque :



le diphényl-2-3-propanoïque :



que M. SOMMIÈRE n'avait pas cherché.

Par contre la potasse est sans action à froid sur le chloro-1 triphényl-éthanal-2 :

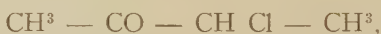


cétone qui ne possède pas d'hydrogène énoisable ; à chaud la potasse scinde la molécule et il y a formation d'acide benzoïque.

En série grasse, l'action de la potasse m'a conduit : à l'acide propionique dans le cas de : $CH^2 Cl - CO - CH^3$; et à l'acide butyrique dans celui de : $CH^2 Cl - CO - C^2 H^5$, la formation de ces acides s'interprète de la même façon que dans le cas des cétones aromatiques :



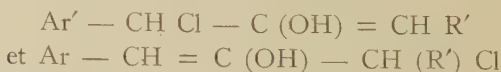
Quant à l'action de la potasse sur :



elle m'a conduit à l'acide butyrique dont la formation s'explique en admettant un mécanisme analogue à celui des cétones de série aromatique : $Ar' - CH Cl - CO - CH^2 R'$.

Remarque I :

Il est à noter que les formes énoïques :



des cétones : $Ar' - CH Cl - CO - CH^2 - R'$ et $Ar' - CH^2 - CO - CH Cl - R'$ constituent des isomères synioniques dont l'ion tripolaire commun est :



Par conséquent si l'action de la potasse sur les cétones

chlorées fait réellement intervenir la forme énolique, elle doit conduire au même acide :



que l'on parte de la cétone $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^2 \text{R}'$ ou de la cétone $\text{Ar}' - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH Cl} - \text{R}'$.

C'est ce que j'ai observé avec :

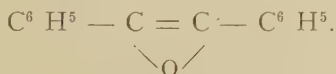


qui, toutes deux conduisent par action de la potasse au phényl-4 butanoïque :



Remarque II :

L'action de la potasse avait été étudiée auparavant par MM. MADELUNG et OBERWEGNER (7). Ces auteurs déclarent que, dans l'action de la potasse sur le chloro-diphényl-1-2 éthanal, il se fait de l'oxyde de tolane :



Ils concluent que l'action de la potasse sur les cétones α chlorées conduit à une nouvelle série de composés qu'ils dénomment des « époxènes ».

J'ai repris leurs expériences en suivant exactement le mode opératoire décrit, jamais je n'ai obtenu d'oxyde de tolane, mais de l'acide diphénylacétique et un mélange de diphényl-1-2 éthanal et de diphényl-glyoxal dont l'eutectique fond à la température qu'ils indiquent pour la fusion de leur oxyde de tolane.

L'existence des « époxènes » semble tout à fait douteuse.

Rendement :

Dans cette action de la potasse, c'est la formation d'acide

(7) MADELUNG et OBERWEGNER. — *Liebigs Ann.*, 490, 1931, p. 224.

qui est prédominante, les produits d'oxydoréduction ne semblent être que des produits secondaires de la réaction.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

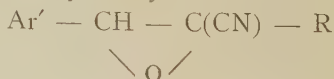
La cétone chlorée: $\text{Ar}' - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{R}$, est mise en solution alcoolique. On fait agir sur elle la quantité théorique de méthylate de sodium. La réaction commence déjà à froid, on l'accélère et la complète en portant une heure au bain-marie. Au bout de ce temps il s'est fait deux phases:

1° *Une phase solide* constituée par le sel de sodium de l'acide $\text{Ar}' - \text{CH} (\text{C}^6\text{H}_5) - \text{CO}^2\text{H}$ ou de l'acide $\text{Ar}' - \text{CH}^2 (\text{R}') - \text{CO}^2\text{H}$. J'ai obtenu les mêmes acides que dans l'action de la potasse.

2° *Une phase liquide*. — Dont l'évaporation n'a pas abandonné de résidu sensible.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM.

La cétone chlorée $\text{Ar}' - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{R}$ en solution étherée, est additionnée d'une solution hydroalcoolique renfermant quatre à cinq fois la quantité théorique de cyanure de potassium. Le tout, introduit dans un flacon, est agité pendant une dizaine d'heures; au bout de ce temps, on ajoute un excès d'eau qui dissout le chlorure de sodium formé dans la réaction. La couche étherée est séchée puis évaporée. Le résidu de l'évaporation est constitué par l'oxyde d'éthylène cyané:



et non par la cétone cyanée:

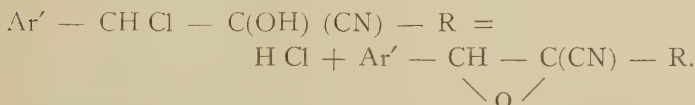


produit résultant d'une double décomposition normale entre le cyanure de potassium et la cétone chlorée.

La réaction est identique à celle du cyanure de potassium sur l'acétylacétate d'éthyle α chloré étudiée par MM. FAUREL et PRÉVOST qui ont proposé le mécanisme suivant: l'acide cyanhydrique mis en liberté, par une hydrolyse partielle du cyanure de potassium, se fixerait sur la fonction cétone pour en donner la cyanhydrine:



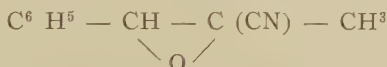
Or cette cyanhydrine est une chlorhydrine de glycol qui perd facilement une molécule d'acide chlorhydrique dans le milieu alcalin que constitue le cyanure de potassium et conduit ainsi à l'oxyde d'éthylène cyané obtenu:



M. SOMMIÈRE avait dans le cas de la chlorodibenzylcétone, obtenu un résultat analogue: le cyanure de potassium lui avait en effet fourni le cyano-2-époxy-1-2-diphényl-1-3 propane: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} - \underset{\substack{\diagdown \text{O} \diagup}}{\text{C}}(\text{CN}) - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$. Pour

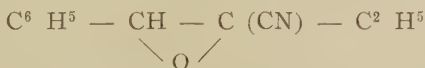
ma part j'ai obtenu par action du cyanure de potassium

1) le cyano-2 époxy-1-2 phényl-1 propane:



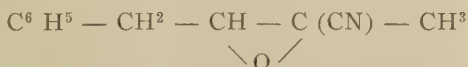
avec: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

2) le cyano-2 époxy-1-2 phényl-1 butane:



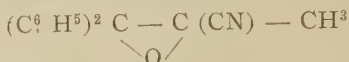
avec: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$.

3) le cyano-3 époxy-2-3 phényl-1 butane:



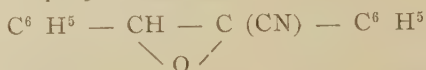
avec: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

4) le cyano-2 époxy-1-2 diphényl-1-1 propane:



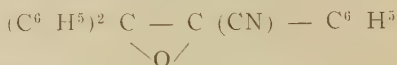
avec: $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

5) le cyano-2 époxy-1-2 diphényl-1-2 éthane:



avec: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH} \text{Cl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$.

6) le cyano-2 époxy-1-2 triphényl-éthane:



avec: $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$.

Dans le cas du chloro-2 diphényl-1-3 propanal:



l'action du cyanure de potassium, même précédée de celle de l'acide cyanhydrique, ne m'a conduit qu'à la formation d'aldéhyde phénylacétique.

Remarque.

La formation du cyano-2 époxy-1-2-triphényl-éthane montre que l'anomalie de la réaction en milieu aqueux n'est pas comme l'indiquait M. SOMMIÈRE forcément imputable à l'acidité de l'énol: le chloro-2-triphényl-éthanal-2 ne possède pas d'hydrogène énolisable. L'acide cyanhydrique provient donc bien ici d'une hydrolyse partielle du cyanure de potassium (*).

L'oxyde d'éthylène cyané: $\text{Ar}' - \text{CH} - \text{C}(\text{CN}) - \text{R},$

$$\quad \backslash \quad \text{O} \quad /$$

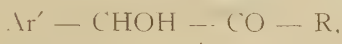
n'est pas le produit unique de la réaction du cyanure de po-

(*) Mais MM. FAVREL et PRÉVOST ont obtenu l'éther méthylcyanoglycidique par action de KCN sec sur:



en milieu anhydre; l'acidité de l'énol et l'hydrolyse sont donc concurremment des causes de libération de CHN.

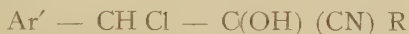
tassium; il y a toujours formation, en quantités parfois assez fortes, du produit de saponification:



que j'ai isolé dans certains cas.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution benzénique de l'oxyde d'éthylène cyané a régénéré la cétone chlorée initiale $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{R}$. Cette réaction est compatible avec la formule proposée.

On peut en effet admettre qu'il y a fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur le pont d'oxygène et formation de la cyanhydrine:

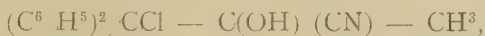


qui, perdant une molécule d'acide cyanhydrique conduit à la cétone chlorée obtenue: $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{R}$.

Cette manière de voir présente quelque vraisemblance, car j'ai pu isoler dans le cas du cyano-2 epoxy-1-2 diphényl-1-1 propane: $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{C} - \text{C} (\text{CN}) - \text{CH}^3$

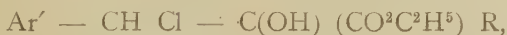


la cyanhydrine:



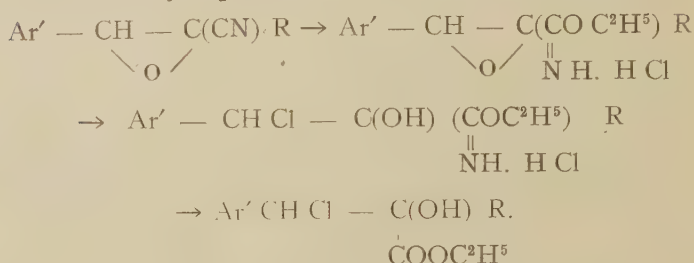
fondant à 197°. De plus, dans chaque réaction j'ai pu mettre en évidence de façon indubitable l'élimination d'acide cyanhydrique par la formation de bleu de Prusse.

Avec les nitriles époxys dérivés de certaines cétones chlorées j'ai obtenu par action de l'acide chlorhydrique en présence d'alcool éthylique absolu le composé:

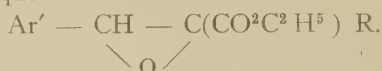


Cette réaction s'interprète aisément en admettant la formule proposée pour le nitrile époxy: formation d'un imino

éther glycidique sur le pont duquel se fixerait une molécule d'acide chlorhydrique.



L'action de la potasse diluée et froide redonne d'ailleurs l'éther glycidique intermédiaire :

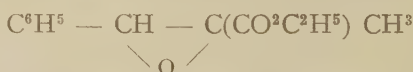


J'ai ainsi obtenu :

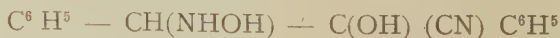
Le chloro-3 hydroxy-2 méthyl-2 phényl-3 propanoate d'éthyle :



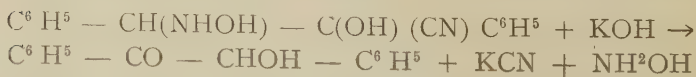
et le méthyl-2 époxy-2-3 phényl-3 propanoate d'éthyle :



L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le cyano-2 époxy-1-2 diphenyl-1-2 éthane m'a fourni un solide fondant à 190° en se décomposant légèrement et auquel j'attribue la formule :



l'action de la potasse chaude à 10 % conduisant à la benzoiné conformément à la réaction :



De même l'aniline agissant sur ce même nitrile époxy

donne lieu à un dégagement d'acide cyanhydrique et à la formation du phénylamino-2 diphényl-1-2 éthanal :



qui, par action de la potasse diluée et froide, se scinde en benzoïne et aniline facilement caractérisables. Toutes ces réactions ne sauraient s'interpréter facilement en admettant comme formule du corps engendré dans cette réaction du cyanure de potassium sur les cétones chlorées, celle du produit provenant d'une double décomposition normale :



D'ailleurs un tel corps serait énoisable, le nitrile époxy obtenu ne l'est pas.

En aucun cas je n'ai pu isoler même une trace de nitrile normal.

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM.

(Réaction de Friedel et Crafts)

La cétone chlorée : $\text{Ar}' - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{R}$, est additionnée d'un grand excès de benzène anhydre. Dans cette solution, froide ou maintenue au bain-marie, suivant les cas, on projette petit à petit du chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé. Le produit de la réaction est additionné de glace pilée, puis d'acide chlorhydrique qui dissout l'alumine formée. La couche benzénique séchée et distillée, laisse un produit constitué par la cétone :

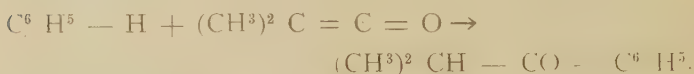


La réaction est donc normale, elle se borne au remplacement pur et simple de l'atome de chlore par le radical phényle.

M. KIRRMANN (8) signale, au contraire que la réaction de FRIEDEL et CRAFTS est anormale avec les aldéhydes α bromés. C'est ainsi que l'aldéhyde isobutyrique α bromé: $(\text{CH}^3)^2 \text{CBr} - \text{CHO}$, donne, par action du benzène en présence de chlorure d'aluminium, non pas un aldéhyde, mais une cétone: la diméthylacétophénone:



(FRANCKE). M. KIRRMANN explique cette anomalie en admettant le passage intermédiaire par un cétène, ici le diméthylcétène: $(\text{CH}^3)^2 \text{C} = \text{C} = \text{O}$, qui s'unirait ensuite au benzène:



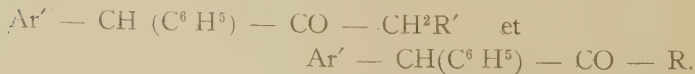
Dans le cas des cétones α chlorées le passage intermédiaire par le même cétène, qui avait permis d'interpréter la réaction anormale de la potasse conduirait aux composés:



dans le cas des cétones: $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^2 \text{R}'$, et aux composés:



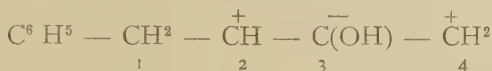
dans celui des cétones, $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{R}$, différents de ceux obtenus:



Toutefois s'il semble naturel de voir un remplacement normal du chlore, lorsque la mobilité de cet halogène est induite par la présence d'un noyau benzénique en α , il n'en est plus de même lorsqu'on attribue cette mobilité à une

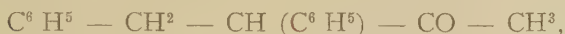
(8) KIRRMANN. — *Annales de Chimie*, 10^e série, 11, 1929, p. 223.

structure allylique, liée à l'intervention d'une forme énolique. (Cas de $C^6H^5 - CH^2 - CHCl - CO - CH^3$) Le remplacement de l'halogène se fait ici, en effet, par l'intermédiaire de l'ion tripolaire :



et le groupe phényl peut *a priori* se fixer sur le pôle 2 ou sur le pôle 4.

L'expérience m'a montré que seule la cétone :



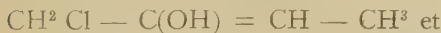
pouvait être isolée. On devait, en vertu des lois de la synionie, attendre la même cétone dans l'action de l'isomère : $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2Cl$, sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. (Les énols réagissant, sont en effet synioniques) (p. 5).

J'ai vérifié qu'il en est bien ainsi.

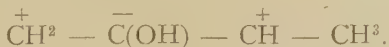
De même en série grasse, l'action du benzène, en présence de chlorure d'aluminium, sur la chloro-1 butanone-2 : $CH^2Cl - CO - CH^2 - CH^3$ et sur la chloro-3 butanone : $CH^3 - CO - CHCl - CH^3$, conduit à la même cétone : la phényl-3 butanone :



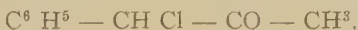
Les deux énols synioniques sont ici :



et l'ion tripolaire commun est :



La réaction de FRIEDEL et CRAFTS m'a permis de préparer à partir de :



la diphenyl-1-1-propanone :



à partir de : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5.$

la diphenyl-1-1-butanone-2 :



à partir de : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3.$

la diphenyl-1-2 butanone :



à partir de : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5.$

le triphenyl-1-2-2 éthanal :



à partir de : $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{CH}^3.$

la triphenyl-1-1-1 propanone :



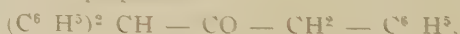
à partir de : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$

le triphenyl-1-2-3 propanal :



à partir de : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5.$

la triphenyl-1-1-3 propanone :



à partir de : $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5.$

le tétraphényl-éthanal :



En série grasse la réaction de FRIEDEL et CRAFTS m'a permis de préparer : la phényl-propanone :



en partant de : $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3;$

la phényl-3 butanone :



en partant de : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH Cl} - \text{CH}^3$ ou de :



Toutes les cétones obtenues ont été caractérisées par leur point d'ébullition et le point de fusion de leurs combinaisons cristallisées.

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE
CARBONATE DE SODIUM.

La cétone chlorée: $\text{Ar}' - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{R}$, est versée dans une solution aqueuse de carbonate de sodium en excès (une molécule de carbonate de sodium pour une de cétone). On chauffe au bain d'huile pendant un temps variable suivant les cétones. On laisse ensuite refroidir et on extrait la solution à l'éther. Celui-ci séché et distillé, abandonne un résidu constitué par le céto1 :



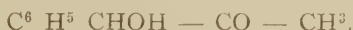
La réaction a été normale et s'est bornée au remplacement pur et simple de l'atome de chlore par l'oxydrile OH :



J'ai ainsi obtenu en partant de :

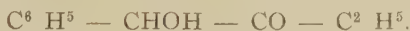


la phényl-1. propanol-1 one :



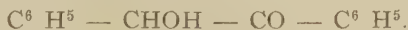
en partant de: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^2 \text{H}^5$,

la phényl-1 butanol-1 one-2 :



en partant de: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^3 \text{H}^5$,

la diphényl-1-2- éthanol-al :



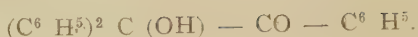
en partant de: $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{CH}^3$,

la diphényl-1-1 propanol-1 one :



en partant de: $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{CCl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$,

le triphényl éthanol-al :



en partant de : $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5.$

le diphényl-1-3 propanol-2 al :



en partant de : $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3,$

la phényl-1 butanol-2 one :



En série grasse la chloro-propanone :



m'a fourni la propanolone : $\text{CH}^2 \text{OH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ et

la chloro-3 butanone : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH Cl} - \text{CH}^3,$ la

butanol-3 one : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CH}^3.$

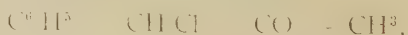
ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

On fait agir sur la cétone chlorée, en solution dans l'acide acétique, environ trois fois la quantité théorique d'acétate de sodium fondu. On chauffe une heure au bain d'huile. Après refroidissement on extrait à l'éther. Ce dernier, après plusieurs lavages à l'eau, est séché, puis distillé : il laisse un résidu constitué par l'acétate



Une combustion et un dosage d'acétoxyle par la potasse alcoolique confirment cette hypothèse.

J'ai ainsi obtenu en partant de :



l'acétate de la phényl-1 propanol-1 one :



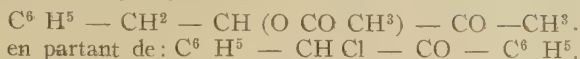
en partant de : $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^2 \text{H}^5,$

l'acétate de la phényl-1-butanol-1 one-2 :

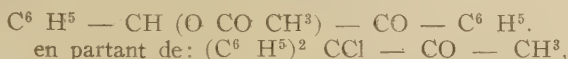


en partant de : $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{CH}^3,$

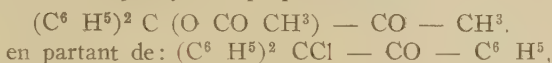
l'acétate de la phényl-1 butanol-2 one :



l'acétate du diphényl-1-2 éthanol-al :



l'acétate de la diphényl-1-1 propanol-1 one :



l'acétate du triphényl éthanol-al :



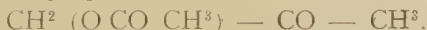
l'acétate du diphényl-1-3 propanol-2 al :



En série grasse, j'ai obtenu, en partant de :

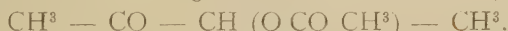


l'acétate de la propanolone :

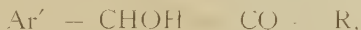


en partant de : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH Cl} - \text{CH}^3,$

l'acétate de la butanol-3 one :



J'ai ensuite tenté la saponification des acétines obtenues ; l'acétate, en solution dans l'alcool, est additionné d'un excès de solution diluée de potasse. Après réaction, l'alcool est en grande partie distillé. Le résidu est extrait à l'éther. Ce dernier, après lavage à l'eau, est séché puis distillé : on obtient le cétoï :



identique à celui obtenu dans l'action de l'eau en présence de carbonate de sodium.

ACTION DU PHÉNOL SODÉ

Le phénol sodé est préparé par action d'un grand excès de phénol sur la quantité calculée d'éthylate de sodium. La

plus grande partie du solvant est ensuite chassée au bain marie; on ajoute alors la cétone: $\text{Ar}' - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{R}$, et on maintient au bain d'huile à des températures variant entre 90 et 150° suivant les cas, pendant une à deux heures. Après refroidissement la masse est reprise à l'éther anhydre qui laisse le chlorure de sodium formé. Cet éther après lavages à l'eau alcaline pour éliminer le phénol en excès, est séché, puis distillé; il laisse un corps constitué par l'éther-oxyde:



J'ai ainsi obtenu:

la phénoxy-1 phényl-1 propanone:



la phénoxy-1 phényl-1 butanone-2:



la phénoxy-2 phényl-1 butanone:



le phénoxy-2 diphényl-1-2 éthanal:



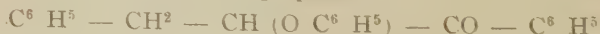
la phénoxy-1 diphényl-1-1 propanone:



le phénoxy-2 triphényl-éthanal-1:



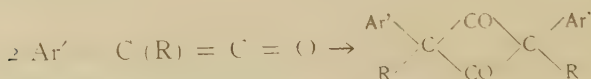
le phénoxy-2 diphényl-1-3 propanal:



Décomposition par la chaleur:

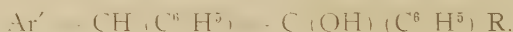
Les éthers oxydes: $\text{Ar}' - \text{CH} (\text{OC}^6 \text{H}^5) - \text{CO} - \text{R}$ distillent sans décomposition sous pression réduite: par

Or, à la température à laquelle se fait la décomposition des éthers phéniliques, le cétène instable se transforme en son dimère :

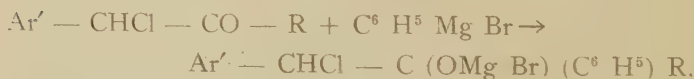


ACTION DES MAGNÉSIENS

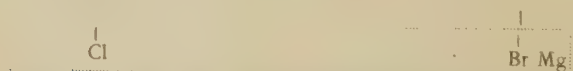
Sur deux molécules de bromure de phényl magnésium on fait agir une molécule de cétone : $\text{Ar}' - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{R}$. La fonction cétone réagit immédiatement et à froid. Quant à la fonction halogénée, il faut pour la faire réagir, distiller complètement l'éther et chauffer le résidu pendant deux heures au bain d'huile. Après destruction par l'eau et extraction à l'éther, on obtient l'alcool tertiaire :



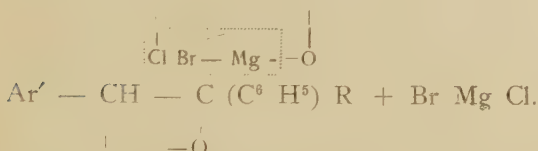
La formation de cet alcool peut s'interpréter par deux mécanismes différents. De toute façon la première phase est la condensation de l'organomagnésien et de la fonction carbonyle :



On peut supposer que la seconde phase est l'élimination directe d'une molécule de chlorure de magnésium entre la seconde molécule magnésienne et l'alcoolate ci-dessus :



Mais il est possible également que l'élimination se fasse à l'intérieur même de la molécule :



Le radical bivalent ainsi obtenu se transposerait ensuite, comme ceux étudiés par M. TIFFENEAU (9) et donnerait une cétone :



en supposant que l'aptitude migratrice de $\text{C}^6 \text{H}^5$ soit plus grande que celle de R).

Cette seconde hypothèse est la plus vraisemblable car dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur la chloro-1-phényl-1 propanone :

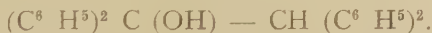


j'ai pu isoler la cétone intermédiaire: la diphenyl-1-1-propanone: $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

J'ai ainsi obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}^3$, le triphényl-1-1-2 propanol-2 :



et sur $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$, le tétraphényl éthanol :



Mais je n'ai pu pousser plus loin mes recherches, les produits obtenus ne cristallisant pas ou distillant en se décomposant.

(9) TIFFENEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 49, 1931, p. 1692.

PARTIE EXPERIMENTALE

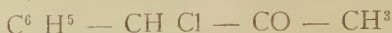
A) CÉTONES: $C^6 H^5 - CHCl - CO - R$.

Nous avons vu, dans la partie théorique, que ces cétones possèdent un halogène mobile: l'acétate, le phénate de sodium et l'eau conduisent à des produits normaux de double décomposition.

Leur hydrogène possède également une grande mobilité: la potasse et le méthylate de sodium fournissent des réactions anormales.

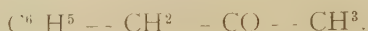
Quant à l'action du cyanure de potassium, elle est également anormale.

Chloro - I - phényl - I propanone-2 :



PRÉPARATION

Préparation de la phényl-propanone:



Elle a été préparée, suivant la méthode de SENDE-RENS, (10) par passage d'un mélange de trois molécules d'acide acétique et d'une d'acide phénylacétique sur de l'oxyde de thorium porté à 420° :



Le liquide, contenu dans une ampoule à brome, dont la tige est recourbée à 120° et effilée à son extrémité, tombe goutte à goutte dans le tube à catalyse. Celui-ci est, ainsi que l'indique M. SOMMIÈRE (11), long environ de 80 cm. et a un diamètre de 1 cm. 5 à 2 cm. Il est légèrement incliné et contient 30 grs de thorine disposée en traînée. Son extrémité, étirée, s'engage dans une fiole à vide dont la tubulure latérale permet, à l'aide d'un tube en caoutchouc, de recueillir sur la cuve à eau les gaz dégagés et d'en faire l'analyse. Le tube à catalyse traverse un four cylindrique bien calorifugé et chauffé par une résistance électrique.

Le produit obtenu est distillé sous pression réduite : d'abord au bain marie, les produits volatils, eau, acétone, acide acétique, sont ainsi en majeure partie éliminés. Le

(10) SENDERENS. — *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 1338.

(11) SOMMIÈRE. — Thèse Doctorat Université, Nancy, juillet 1932.

résidu est ensuite distillé au bain d'huile. Après rectification, on obtient un liquide bouillant à $104-105^{\circ}$ sous 13 m/m.

Préparation de la cétone chlorée.

355 grs de cette cétone: $C^6 H^5 - CH^2 - CO - CH^3$, sont introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et sont additionnés lentement de 380 grs de chlorure de sulfuryle. Le produit obtenu est distillé: on recueille tout ce qui passe entre 110 et 130° sous 15 m/m. Après une seconde rectification, on obtient un liquide jaune paille, légèrement lacrymogène, la chloro-1-phényl-1-propanone dont voici les constantes:

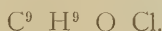
$$Eb = 107-108^{\circ} \text{ sous } 6 \text{ m/m, } D_4^{21} = 1,11487; \\ n_D^{21} = 1.53634.$$

Un dosage de chlore et une combustion ont fourni les résultats suivants:

$$\text{substance: } 0,3682; NO^3 Ag N/10 = 21,9; \\ Cl \% = 21,11; Th = 21,06.$$

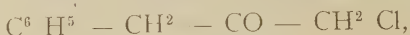
$$\text{substance: } 0,2417; CO^2 = 0,5669; H^2 O = 0,1181; \\ C \% = 63,96; H \% = 5,43; \\ Th = 64,09 \text{ et } 5,34 \%.$$

Ces chiffres sont compatibles avec la formule globale:



Une oxydation permanganique a fourni un mélange d'acide benzoïque et d'acide acétique. Le chlore n'est donc ni nucléaire ni en bout de chaîne, car j'aurais obtenu de l'acide chlorobenzoïque ou de l'acide monochloracétique.

D'ailleurs la chloro-3-phényl-1-propanone :



est connue, c'est un solide fondant à 73° (12).

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

170 grs de chloro-1-phényl-1-propanone sont additionnés de 500 cc. d'éther anhydre et introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Dans cette solution on projette lentement 160 grs de potasse sèche et finement pulvérisée (3 fois la quantité théorique environ). Une réaction vive se déclanche, l'éther entre en ébullition et chaque addition de potasse provoque l'apparition d'une coloration jaune rosée disparaissant par agitation.

La réaction terminée, le liquide se sépare en deux phases :

1° *Une phase liquide*, qui, après évaporation de l'éther, abandonne un résidu huileux.

8 grs de ce résidu, en solution dans l'alcool, ont été additionnés d'une solution hydroalcoolique de 8 grs de chlorhydrate de semicarbazide et de 3 grs d'acétate de sodium. Le tout a été chauffé au bain-marie pendant une heure. Après évaporation de l'alcool, j'ai obtenu un solide qui, par cristallisations fractionnées dans l'alcool à 90°, m'a fourni :

a) *Un corps fondant à 197°* : c'est la semicarbazone de la phényl-propanone :

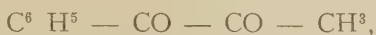


dont c'est le point de fusion (13).

(12) CLIBBENS et NIERENSTEIN. — *Journ. of Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1493.

(13) BARBIER et LOCQUIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 9, 1911, p. 273.

b) *Un corps fondant à 229-232°* qui est la disemicarbazone du phényl-1-propanone-al-1 :



fondant à cette température (14).

2° *Une phase solide*, qui, essorée et lavée plusieurs fois à l'éther anhydre, est soluble dans l'eau. Cette solution, additionnée d'acide chlorhydrique au 1/4 jusqu'à franche acidité, précipite un solide que j'ai extrait à l'éther. Celui-ci, séché sur sulfate de sodium anhydre, est distillé. Il abandonne un solide, qui, par cristallisation dans l'alcool, fond à 47-48° : c'est le phényl-3-propanoïque (15) :



Le dosage du métal dans le sel d'argent et un titrage acidimétrique m'ont fourni les résultats suivants :

Poids de sel d'argent : 0,2746 ; CNSK N/10 = 10,7 ;
P. M. = 149,6 ; Th = 150.

Poids d'acide : 0,1647 ; NaOH N/10 = 11 cc ;
P. M. = 149,7 ; Th = 150.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

Sur 100 cc. d'alcool méthylique, j'ai fait agir 4 grs 50 de sodium et, la réaction terminée, j'ai ajouté au liquide précédent 33 grs de chloro-1 phényl-1 propanone : la réaction se fait à froid et le produit résultant de celle-ci se sépare en deux phases :

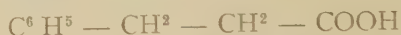
La phase liquide n'a abandonné aucun résidu après évaporation de l'alcool méthylique ;

La phase solide, mise en solution dans l'eau et addition-

(14) AUWERS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 50, 1917, p. 1612.

(15) GRIGNARD. — *Comptes rendus*, 138, 1899, p. 1049.

née d'un excès d'acide chlorhydrique dilué au 1/4 précipite un solide que l'on extrait à l'éther. Celui-ci, évaporé, abandonne du phényl-3 propanoïque :



fondant ainsi que son mélange avec de l'acide obtenu dans l'action de la potasse sur $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{CH}^3$, à 47° .

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

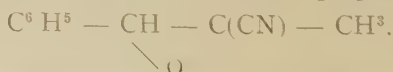
34 grs de chloro-1-phényl-1-propanone sont dissous dans 300 cc. d'éther et additionnés de 100 cc. d'alcool à 90° . On ajoute alors 50 grs de cyanure de potassium en solution dans le minimum d'eau. Le liquide, formé de deux couches, est mis à la machine à agiter pendant 12 heures. Au bout de ce temps, il s'est fait un dépôt cristallin de chlorure de potassium. On ajoute une grande quantité d'eau et on décante la couche étherée. La couche aqueuse est extraite à l'éther, que l'on ajoute au premier. Le tout, séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé, laisse un liquide que l'on rectifie :

$$\text{Eb} = 124^\circ 5 - 126^\circ \text{ sous } 13 \text{ mm}; D_4^{20} = 1,0746;$$

$$n_D^{20} = 1,51023.$$

$$\text{R. M.} = 45,97; \text{Th} = 44,55.$$

C'est le cyano-2-époxy-1-2-phényl-1 propane :



Un dosage d'azote et une combustion donnent en effet des chiffres compatibles avec la formule : $\text{C}^{10} \text{H}^9 \text{ON}$.

Substance : 0,2467; $\text{CO}^2 = 0,6813$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1299$;
 $\text{C } \epsilon = 75,31$; $\text{H } \epsilon = 5,85$.

$$\text{Th} = 75,47 \text{ et } 5,60.$$

Substance: 0,3452; N humide = 26,6; H = 754 $\frac{m}{m}$; T = 17°; N % = 8,84; Th = 8,8.

De plus ayant préparé du cyano-2-époxy-1-2-phényl-1-propane rigoureusement exempt de cétone chlorée, je l'ai mis en solution benzénique dans laquelle j'ai fait barboter un courant d'acide chlorhydrique. Le liquide obtenu est alors agité avec une solution aqueuse diluée de potasse. On décante la couche benzénique, qui, évaporée, a fourni la chloro-1-phényl-1-propanone:



Substance: 0,2743; NO³ Ag N/10 = 16,3;

Cl % = 21,09; Th = 21,06.

Quant à la couche aqueuse elle contient du cyanure de potassium que j'ai identifié par une réaction analytique: formation de bleu de Prusse.

J'ai ensuite saturé d'acide chlorhydrique gazeux, à la température de 0°, une solution de 17 grs de ce nitrile époxy dans l'alcool absolu. Après réaction, le produit est abandonné, toujours à la température de 0°, pendant 24 heures. Au bout de ce temps le liquide s'est pris en une masse semi-fluide. Par filtration on obtient un solide, qui, recristallisé dans l'alcool à 50°, fond à 71°5-72°. C'est le chloro-3-hydroxy-2-méthyl-2-phényl-3-propanoate d'éthyle:



Analyse.

Substance: 0,2277; CO² = 0,4923; H²O = 0,1292; C % = 58,97; H % = 6,3.

Th = 59,38 et 6,3.

Dosage du chlore par la méthode de Baubigny.

Substance: 0,387; NO³ Ag N/10 = 15,9;

Cl % = 14,67; Th = 14,63.

Cet éther glycidique a été préparé pour la première fois par DARZENS, le point d'ébullition qu'il en donne est un peu élevé (16).

Toutes ces réactions sont compatibles avec la formule proposée d'un nitrile époxy. D'ailleurs le produit, qui aurait résulté d'une double décomposition normale: le phényl-1-propanone nitrile



est connu; c'est un solide fondant à 90°, soluble dans les alcalis (17) et qui est énoisable.

ACTION DU BENZÈNE

EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

100 grs de chloro-1-phényl-1-propanone sont mis en solution dans 800 cc. de benzène sec et introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On projette dans ce liquide du chlorure d'aluminium sec et finement pulvérisé jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. A ce moment le tout est porté au bain-marie pendant une heure pour parachever la réaction. On ajoute alors de la glace pilée, puis de l'acide chlorhydrique dilué au 1/4 qui dissout l'alumine formée. La couche benzénique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis distillée. Il reste un solide cristallisé noirâtre que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 95°. Le corps ainsi obtenu fond à 61°. C'est la diphényl-1-1 propanone:



dont c'est le point de fusion (18).

2 grs 10 de cette cétone, en solution dans l'alcool à 95°,

(16) DARZENS. — *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 215.

(17) BECKH. — *Ber d. Chem. Ges.*, 31, 1898, p. 3160.

(18) STÖRMER. — *Ber d. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 2302 et 2303.

chauffés au bain-marie pendant une heure, avec une solution hydroalcoolique de 0 gr. 80 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gr. 50 d'acétate de sodium, m'en ont fourni l'oxime fondant à 164°5 (18).

L'action de 1 gr. 10 de chlorhydrate de semicarbazide et de 1 gr. 50 d'acétate de sodium sur 2 grs 10 de cette cétone m'a conduit à la semicarbazone fondant à 170° (18).

La réaction s'est donc bornée à un remplacement pur et simple de l'atome de chlore par le radical phényl :



ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM

80 grs de chloro-1-phényl-1-propanone sont introduits dans un ballon contenant 50 grs de carbonate de sodium en solution aqueuse. On ajoute du sulfate de sodium de manière que la densité de cette solution aqueuse atteigne celle de la cétone chlorée. On chauffe le tout au bain-marie avec réfrigérant ascendant pendant 12 heures.

Au bout de ce temps le liquide hétérogène est extrait à l'éther. Un dosage d'halogène dans la couche aqueuse permet d'y retrouver 90 % du chlore. La couche étherée, séchée au sulfate de sodium anhydre, est distillée. Le résidu rectifié passe à 110°-111°5 sous 11 m/m. C'est la phényl-1 propanol-1-one $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH OH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ dont c'est le point d'ébullition (19). Ce corps réduit énergiquement la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Une combustion m'a fourni les résultats suivants :

Substance : 0,2742; $\text{CO}^2 = 0,7210$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1683$;
Cl % = 71,71; H % = 6,81; Th = 72 et 6,66.

(19) WREN, — *Journ. of Chem. Soc.*, 95, 1908, p. 1592.

L'eau a donc réagi normalement, l'action s'est bornée à une double décomposition normale.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

85 grs de chloro-1-phényl-1-propanone sont additionnés de 300 cc. d'acide acétique pur et de 120 grs d'acétate de sodium fondu (3 fois la quantité théorique environ). Le tout, introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, est chauffé au bain d'huile pendant une heure. Au bout de ce temps on ajoute un excès d'eau qui dissout le chlorure de sodium formé et qui précipite un liquide que l'on extrait à l'éther. Celui-ci, séché sur sulfate de sodium anhydre, est distillé: le résidu rectifié est un liquide jaune-paille passant à 119° sous 11 m/m.

C'est l'acétate de la phényl-1 propanol-1-one:



décrit comme bouillant à 165°-170° sous 40 m/m (20).

Dosage de l'acétoxyle.

0,3451 de substance sont additonnés de 50 cc. d'alcool et 10 cc. de solution de baryte 0,21 N. J'ai fait bouillir le tout pendant deux heures; le dosage de l'alcalinité restante a nécessité 2 cc. 9 de solution N/10 d'acide chlorhydrique, il y a donc eu 18 cc. 1 de solution N/10 alcaline utilisés qui correspondent à un poids moléculaire de 190,8 au lieu de 192, en supposant un seul groupement acétoxyle.

Analyse.

Substance: 0,2743; $CO^2 = 0,6851$; $H^2O = 0,1597$;
C % = 68,11; H % = 6,46; Th = 68,75 et 6,25.

La réaction s'est bornée à une double décomposition normale.

ACTION DU PHÉNOL SODÉ

Sur 300 cc. d'alcool éthylique absolu, j'ai fait agir 12 grs de sodium; puis sur l'éthylate de sodium, ainsi formé, 180 grs de phénol (4 fois la quantité théorique). Après avoir évaporé la majeure partie du solvant, j'ai ajouté 85 grs de chloro-1-phényl-1-propanone et j'ai chauffé le tout au bain d'huile pendant une heure au réfrigérant ascendant.

Le produit de la réaction est additionné d'un excès d'eau qui dissout le chlorure de sodium formé et est extrait à l'éther. Cet éther, lavé à plusieurs reprises par de l'eau alcaline, qui enlève l'excès de phénol, puis séché sur sulfate de sodium anhydre, est distillé.

Le résidu est un liquide qui bout à 191°5 sous 19 m/m. C'est la phénoxy-1-phényl-1-propanone :



dont voici les constantes :

$$D_4^{20} = 1,1079; n_D^{20} = 1,56214;$$

$$\text{R. M.} = 66,16; \text{Th} = 65,91.$$

Analyse.

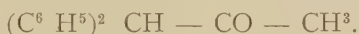
Substance: 0,2920; $\text{CO}^2 = 0,8530$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1683$;
C % = 79,67; H % = 6,40; Th = 79,64 et 6,19.

La réaction a été normale: elle s'est bornée à une double décomposition.

Si on distille cette phénoxy-1-phényl-1-propanone sous la pression atmosphérique, il y a une légère décomposition et formation de phénol.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM

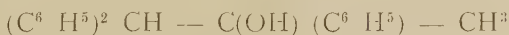
Sur 15 grs de magnésium en tournures, j'ai fait agir une solution de 75 grs de bromure de phényle dans l'éther anhydre. J'ai fait tomber dans le magnésien ainsi obtenu, 85 grs d'une solution étherée de chloro-1-phényl-1-propanone. La réaction terminée, j'ai détruit la combinaison magnésienne par addition d'eau saturée de chlorure d'ammonium. L'éther décanté, et évaporé, abandonne un solide, fondant à 61°. C'est la diphényl-1-1-propanone :



dont c'est le point de fusion (21).

Par action d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 gr.) et de 10 cc. de soude N sur 2 grs 10 de cette cétone, j'ai obtenu l'oxime de la diphényl-1-1-propanone, fondant à 164° (21). De même l'action du chlorhydrate de semicarbazide m'a fourni la semicarbazone de : $(C^6 H^5)^2 CH - CO - CH^3$ (f = 170°) (21).

J'ai ensuite fait tomber une solution de 43 grs de chloro-1-phényl-1-propanone dans l'éther anhydre, dans le magnésien obtenu en faisant agir sur 15 grs de magnésium en tournures, 75 grs de bromure de phényle. La réaction terminée, j'ai distillé l'éther, et le résidu sec ainsi obtenu a été chauffé au bain d'huile pendant 2 heures. Après destruction de la combinaison magnésienne par addition d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, j'ai ajouté de l'éther. Celui-ci décanté, séché et distillé, abandonne un solide : le triphényl-1-1-2-propanol :



qui fond à 89° ! (22).

(21) STÖRMER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 2302 et 2303.

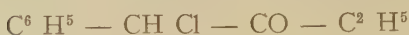
(22) CIAMICIAN et SILBER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 43, 1910, p. 1540.

La distillation de cet alcool en présence de bisulfate de potassium m'a fourni du triphényl-1-1-2-propène-1 :



fondant à : 89°-90° (23).

Chloro - 1 - phényl - 1 - butanone-2



PRÉPARATION

La phényl-1-butanone-2 a été préparée par passage sur de la thorine portée à 420° d'un mélange de trois molécules d'acide propionique et d'une molécule d'acide phényl-acétique :



Sur 365 grs de cette cétone, j'ai fait agir 285 grs de chlorure de sulfuryle, suivant un mode opératoire identique à celui décrit dans la préparation de la chloro-1-phényl-1-propanone.

Le produit obtenu, la chloro-1-phényl-1-butanone-2, $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^2 \text{H}^5$, est un liquide jaune, légèrement lacrymogène et énolisable. Cette cétone est acide à l'hélianthine.

Eb = 114° sous 11 m/m; $D_4^{21} = 1,1251$; $n_D^{21} = 1,52821$; R. M. = 49,96; Th = 49,65.

Une combustion et un dosage de chlore ont donné les résultats suivants, compatibles avec la formule globale :



(23) CIAMICIAN et SILBER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 43, 1910, p. 1539.

Substance: 0,2842; $\text{CO}^2 = 0,6842$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1603$;

C % = 65,65; H % = 6,26; Th = 65,75 et 6,02.

Substance: 0,4402; NO^3 Ag N/10 = 24 cc;

Cl % = 19,35; Th = 19,45.

Une oxydation permanganique m'a fourni de l'acide benzoïque et de l'acide propionique dont le poids moléculaire a été déterminé par le dosage du métal dans son sel d'argent. Le chlore est donc bien en α du noyau benzénique.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

100 grs de chloro-1-phényl-1-butanone-2, en solution dans 500 cc. d'éther, sont additionnés lentement de 110 grs de potasse sèche et finement pulvérisée. L'éther entre en ébullition, il est condensé par un réfrigérant ascendant.

Le produit de la réaction se sépare en deux phases :

Une phase liquide, qui, après évaporation du solvant, a abandonné un résidu bouillant entre 108° et 112° sous 11 m/m. Il est constitué par un mélange de phényl-1-butanone-2, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$, et de phényl-1-propanone al-1 $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

L'action d'un excès de chlorhydrate de semicarbazide m'a, en effet, fourni la semicarbazone de la phényl-1-propanone al-1, fondant à $135^\circ 5$ (24). Le liquide résiduel passe à 227° sous la pression ordinaire, c'est le point d'ébullition indiqué pour la phényl-1-propanone al-1 (25) que je n'ai pu caractériser d'une manière plus précise.

Une phase solide, soluble dans l'eau. La solution aqueuse précipite, par addition d'un excès d'acide chlorhydri-

(24) SENDERENS. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 7, 1910, p. 655.

(25) MAILHE. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 15, 1914, p. 326.

que dilué au 1/4, un solide que l'on extrait à l'éther. Ce dernier, évaporé, abandonne un corps fondant à 37° : c'est le méthyl-2-phényl-3-propanoïque :



dont c'est le point de fusion (26).

Poids d'acide: 0,4118; NaOH N/10 = 25,4;

P. M. = 162,1; Th = 164.

Poids de sel d'argent: 0,4798; CNSK N/10 = 17 cc. 8;

P. M. = 269; Th = 271.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

A 100 cc d'alcool méthylique sur lesquels on a fait agir 4 grs 6 de sodium, on ajoute lentement 40 grs de chloro-1 phényl-1 butanone-2. La réaction se fait à froid et on obtient :

Une phase liquide qui après évaporation de l'alcool, ne laisse pas de résidu sensible.

Une phase solide dont la solution aqueuse précipite, par addition d'acide chlorhydrique au quart, un solide que l'on extrait à l'éther. La distillation de ce dernier laisse du méthyl-2-phényl-3 propanoïque.

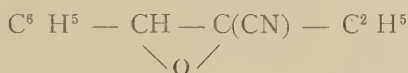


fondant à 37°. Son mélange avec l'acide obtenu dans l'action de la potasse sur $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHCl} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$, ne présente aucune dépression du point de fusion.

(26) CONRARD et BISCHOFF. — *Liebigs Ann.*, 204, 1880, p. 182 et 193.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

90 grs de chloro-1-phényl-1-butanone-2 sont additionnés de 200 cc. d'alcool éthylique à 90° contenant une forte proportion d'acide cyanhydrique, puis de 300 cc. d'éther et d'une solution contenant 130 grs de cyanure de potassium. Le tout est mis à la machine à agiter pendant 12 heures. Au bout de ce temps il s'est fait un dépôt cristallin de chlorure de potassium que l'on dissout par addition d'un excès d'eau. On décante alors la couche éthérée à laquelle on joint l'éther ayant servi à l'extraction de la couche aqueuse. On sèche au sulfate de sodium anhydre et on distille le solvant. Il reste un liquide qui, rectifié, bout à 119°5-120° sous 4 m/m. C'est le cyano-2-époxy-1-2-phényl-1-butane :



dont voici les constantes :

$$D_4^{21} = 1,0603, n_D^{21} = 1,51370; \text{R. M.} = 49,10; \\ \text{Th} = 48,60.$$

Analyse.

Substance: 0,2252; N humide = 16 cc. 1;

H = 740 m/m; T = 18°; N % = 8,04; Th = 8,09.

Substance: 0,2731; CO² = 0,7632; H²O = 0,1680; C % = 76,21; H % = 6,83; Th = 76,30 et 6,35.

20 grs de cyano-2-époxy-1-2-phényl-1-butane sont additionnés de 200 cc. de benzène. Dans cette solution j'ai fait barboter un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec: après évaporation du solvant, j'ai obtenu de la chloro-1-phényl-1-butanone-2: C⁶H⁵ — CH Cl — CO — C²H⁵.

Substance: 0,2418; NO³ Ag N/10 = 13 cc. 1;

Cl % = 19,23; Th = 19,45.

Cette réaction s'interprète facilement avec la formule proposée d'un nitrile époxy. Le phényl-1-butanone-2 nitrile :



qui résulterait d'une double décomposition normale, est d'ailleurs connu et fond à 73° (27).

Remarque.

L'action seule du cyanure de potassium, non précédée de celle de l'acide cyanhydrique, ne m'avait conduit qu'à des produits d'hydrolyse. La quantité de nitrile époxy formé était minime.

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE
D'ALUMINIUM

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, 100 grs de chloro-1-phényl-1-butanone-2 sont dilués de 800 cc. de benzène anhydre. Dans cette solution on projette lentement du chlorure d'aluminium sec et pulvérisé jusqu'à fin de dégagement gazeux. Le tout est alors porté au bain-marie pendant une heure. Le chlorure d'aluminium est détruit par addition de glace pilée et l'alumine formée est dissoute par de l'acide chlorhydrique dilué au 1/4. La couche benzénique, séchée au sulfate de sodium sec, est distillée. Il reste un liquide, dont 9 grs sont additionnés d'une solution hydroalcoolique de 5 grs de chlorhydrate de semicarbazide et de 3 grs d'acétate de sodium. On chauffe au bain-marie pendant une heure et on évapore le solvant. Le résidu est une semicarbazone qui, après cristallisations dans l'alcool, fond à 191°-192°. La saponi-

(27) BODROUX. — *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 235.

fication de ce produit fournit un solide fondant à 31-32°; c'est la diphényl-1-1-butanone-2:



dont la semicarbazone fond à 191-192°.

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM

100 grs de chloro-1-phényl-1-butanone-2 sont additionnés d'une solution aqueuse de 60 grs de carbonate de sodium. On ajoute du sulfate de sodium en quantité suffisante pour que la densité de la solution atteigne celle de la cétone chlorée. Le tout est chauffé pendant 12 heures avec réfrigérant ascendant au bain-marie. Le produit de la réaction est extrait à l'éther. Ce dernier, séché et distillé, abandonne un liquide qui réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal: c'est la phényl-1-butanol-1-one-2:



Eb = 127° sous 7 m/m; $D_4^{20} = 1.0881$; $n_D^{20} = 1.52937$; R. M. 46,48; Th = 46,31.

Analyse.

Substance: 0,2941; $CO^2 = 0,7885$; $H^2O = 0,1985$; C % = 73,12; H % = 7,45; Th = 73,17 et 7,31.

Le dosage de l'halogène dans les caux de lavage m'a fourni le chiffre presque théorique (98 %).

La réaction a été normale, elle s'est bornée à une double décomposition.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

Sur 100 grs de chloro-1-phényl-1-butanone-2, j'ai fait

(28) ORECKOW. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 25, 1919, p. 183 et 184.

agir 130 grs d'acétate de sodium fondu en solution dans l'acide acétique. Le tout est chauffé avec réfrigérant ascendant au bain d'huile pendant une heure. Au bout de ce temps j'ai ajouté un excès d'eau, qui précipite un liquide que j'ai extrait à l'éther. Ce dernier laisse, après évaporation, un résidu: l'acétate de la phényl-1-butanol-1-one-2:



Eb = 135° sous 7 m/m; $D_4^{21} = 1,1452$; $n_D^{21} = 1,50329$;
R. M. 55,82; Th = 55,56.

Analyse.

Substance: 0,3117; $\text{CO}^2 = 0,7970$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1938$;
C % = 69,74; H % = 6,90; Th = 69,9 et 6,79.

Dosage de l'acétoxyle.

0,2214 d'acétine sont additionnés de 50 cc. d'alcool neutre et de 10 cc. de baryte 0,21 N; on chauffe pendant une heure au bain-marie; le titrage en retour de la baryte a nécessité 10,3 d'acide chlorhydrique N/10. 10 cc. 7 de solution N/10 alcaline ont donc été nécessaires. Le poids moléculaire, en supposant un seul groupement acétoxyle, est égal à 206,9 pour 206 théorique.

Saponification de l'acétine.

15 grs d'acétine sont additionnés de 50 cc. d'alcool et d'un excès de solution de potasse normale (75 cc.). On porte au bain-marie pendant une heure, on étend d'eau et on extrait à l'éther. Celui-ci, évaporé et distillé abandonne un liquide qui bout à 127° sous 7 m/m: c'est la phényl-1-butanol-1-one-2:



ACTION DU PHÉNOL SODÉ

200 cc. d'alcool sont additionnés de 12 grs de sodium, il se fait de l'éthylate de sodium que l'on transforme en phénate par addition de 180 grs de phénol. Le solvant étant évaporé en majeure partie, on ajoute 100 grs de chloro-1-phényl-1-butanone-2 et l'on porte au bain d'huile pendant une heure. La réaction terminée, on ajoute un excès d'eau qui dissout le chlorure de sodium formé et on extrait à l'éther. Celui-ci, lavé à plusieurs reprises par une solution alcaline, est évaporé. Il reste la phénoxy-1-phényl-1-butanone-2 :



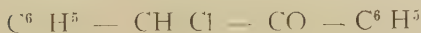
Eb. = 150°-152° sous 6 m/m.; $D_4^{23} = 1,0848$;
 $n_D^{23} = 1,56061$; R. M. = 71,59; Th = 71,53.

Analyse.

Substance: 0,2143; $\text{CO}^2 = 0,6271$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1315$;
 C % = 79,80; H % = 6,81; Th = 80 et 6,66.

La phénoxy-1-phényl-1-butanone-2 distille sous la pression atmosphérique vers 270° en se décomposant légèrement et en donnant du phénol.

Chloro-diphényl - 1 - 2 éthanal

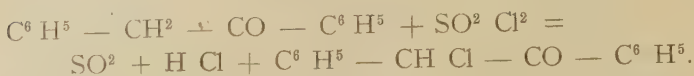


PRÉPARATION

200 grs de diphényl-1-2 éthanal :



sont additionnés de 145 grs de chlorure de sulfuryle :



Après réaction on porte une heure au bain-marie et le produit résultant, lavé plusieurs fois à l'eau, est versé dans un cristalliseur. Purifié par cristallisations dans l'alcool, il fond à 68°5 (point de fusion indiqué par SCHRÖTTER) (29).

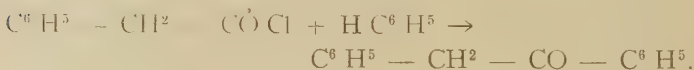
Ce dernier prépare le chloro-diphényl-1-2 éthanal par action du chlorure de thionyle sur la benzoïne.

Les rendements sont beaucoup moins bons par cette méthode (60 % au lieu de 85 à 90 %).

Substance: 0,2024, $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 = 10,15$;

Chlore % = 15,50; Th = 15,43.

Le diphényl-1-2 éthanal a été préparé avec de très bons rendements par action du chlorure de phénacétyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium suivant la méthode de GRAEBE et BUNGENER (30):



ACTION DE LA POTASSE SÈCHE

Sur 115 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal, en solution dans 500 cc d'éther anhydre, j'ai fait agir dans les conditions habituelles 84 grs de potasse sèche et pulvérisée.

De la phase liquide, j'ai extrait :

du diphényl-1-2 éthanal: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$,
fondant à 59°-59°5 (31).

(29) SCHRÖTTER. — *Ber d. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2348.

(30) GRAEBE et BUNGENER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 12, 1879, p. 1080.

(31) MEYER et ELKERS. — *Ber d. Chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1296.

Substance: 0,2896; $\text{CO}^2 = 0,9383$ $\text{H}^2\text{O} = 0,1712$;
C % = 85,7; H % = 6,3; Th = 85,7 et 6,1.

Le mélange de ce diphényl-1-2 éthanal avec celui préparé synthétiquement (32) n'entraîne aucune dépression du point de fusion. De plus l'hydrogénation, au noir de Pt, effectuée au laboratoire de M. le Professeur VAVON m'a conduit au diphényl-1-2 éthanol,



Du diphényl glyoxal: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}^5$, fondant à $95^{\circ},5$ (34) ainsi que son mélange avec du diphényl glyoxal obtenu par oxydation nitrique de la benzoïne (35).

Substance: 0,2718; $\text{CO}^2 = 0,7952$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1184$;
C % = 79,8; H % = 4,84; Th = 80 % et 4,76.

La phase solide est constituée par le sel de potassium du diphényl-éthanoïque :



(f = 144°), que j'ai libéré par addition à la solution aqueuse d'acide chlorhydrique au quart.

Substance: 0,9742; NaOH N/10 = 45 cc,7, PM = 213,1;
Th = 212.

Le dosage du métal dans le sel d'argent a fourni les chiffres suivants :

Substance: 0,5824; CNSK N/10 = 18,2; PM = 320;
Th = 319.

Dans l'un de mes essais, l'action de la potasse sèche sur le chloro-diphényl-1-2 éthanal m'a conduit à un liquide,

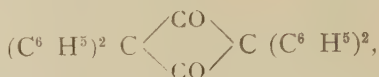
(32) GRAEBE et BUNGENER. — *Ber d. Chem. Ges.*, 12, 1879, p. 1079.

(33) HEL. — *Ber d. Chem. Ges.*, 37, 1904, p. 456.

(34) LIMPRICHT et SCHWANERT. — *Liebigs Ann.*, 145, 1868, p. 338.

(35) GATTERMANN, — *Die Praxis d. Org. Chem.*, 12^e édition, p. 287.

de couleur rouge foncé, qui, par chauffage, s'est transformé en tétraphénylcyclobutane-dione :



dimère du diphénylcétène $(C^6 H^5)^2 C = C = O$, corps coloré en rouge. Ce corps purifié par cristallisations dans l'acide acétique fond à 244° (36).

Substance : 0,1287, $CO^2 = 0,4081$, $H^2O = 0,0625$;
C % = 86,49 ; H % = 5,3 ; Th = 86,59 et 5,15.

Comme l'indique STAUDINGER (36), l'ébullition de la tétraphénylcyclobutanedione avec une solution alcoolique de potasse l'a transformé en $\alpha - \alpha - \alpha' - \alpha'$ tétraphénylacétone et acide diphénylacétique.

La formation de cette tétraphénylcyclobutanedione est un argument de plus venant confirmer l'interprétation théorique indiquée dans l'exposé d'ensemble des résultats obtenus.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM.

45 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal sont additionnés de 100 cc d'alcool méthylique sur lesquels on a fait agir auparavant 4 grs 60 de sodium. La réaction se fait déjà à froid, on l'accélère et la complète en chauffant pendant 1/2 heure au bain-marie. Le produit ainsi obtenu se sépare en deux phases :

une phase liquide, qui, après évaporation du solvant, n'abandonne aucun résidu ;

une phase solide que l'on dissout dans l'eau et que l'on sature d'acide chlorhydrique dilué au 1/4. On obtient

(36) STAUDINGER, — *Ber. d. Chem. Ges.*, 44, 1911, p. 530.

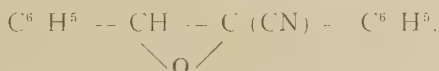
ainsi un solide que l'on extrait à l'éther. Ce dernier décanté, séché et distillé abandonne du diphényl-éthanique :



fondant à 144°. Son mélange avec l'acide obtenu dans l'action de la potasse sur : $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH Cl} - \text{CO} - \text{C}^6 \text{H}^5$, fond également à 144°.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

50 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal, en solution dans 200 cc d'éther sont additionnés d'une solution de 65 grs de cyanure de potassium dans 200 cc d'alcool à 50°. Le tout est mis à la machine à agiter pendant 10 heures. Au bout de ce temps, on ajoute une grande quantité d'eau qui dissout le chlorure de potassium formé dans la réaction et on décante la couche étherée. L'éther, séché et distillé, abandonne un solide, qui, recristallisé dans l'alcool à 90°, fond à 77-78°. C'est le cyano-1 époxy-1-2 diphényl-1-2 éthane :



Analyse :

Substance : 0,2901. $\text{CO}^2 = 0,8660$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1379$;
C % = 81,41; H % = 5,28; Th = 81,45 et 4,96.

Substance : 0,2764; N humide : 15 cc,2; pour
H = 744 m/m et t = 14°; N % = 6,33; Th = 6,33.

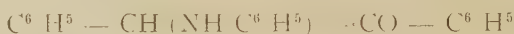
10 grs de ce nitrile-époxy ont été additionnés de 100 cc. de benzène sec. Dans la solution ainsi obtenue, j'ai fait barboter un courant d'acide chlorhydrique sec. Ce dernier s'est fixé sur le pont d'oxygène en donnant la cyanhydrine :



qui, par perte d'une molécule d'acide cyanhydrique (que j'ai mis en évidence), a régénéré le chloro-diphényl-1-2 éthanal obtenu par évaporation du solvant :

Analyse: Substance: 0,2547; NO^3Ag $\text{N}/10 = 11,1$;
 $\text{Cl} \% = 15,47$; $\text{Th} = 15,43$.

J'ai ensuite chauffé pendant 2 heures, 6 grs 50 de nitrile époxy avec 2 grs 80 d'aniline, dans un ballon muni d'un tube recourbé, plongeant dans une solution diluée de potasse, qui fixe l'acide cyanhydrique se dégageant dans la réaction. Le produit obtenu est le phénylamino-2 diphényl-1-2-éthanal :

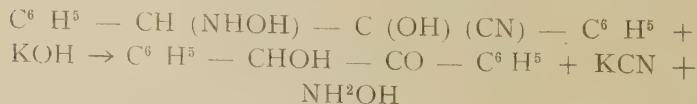


fondant à 95° . Son mélange avec du phénylamino-2-diphényl-1-2-éthanal, obtenu par action de la benzoïne sur l'aniline (37) ne présente aucune dépression du point de fusion. J'ai obtenu ce même phénylamino-2 diphényl-1-2 éthanal par chauffage du chloro diphényl-1-2 éthanal avec de l'aniline.

L'action, au bain-marie bouillant pendant deux heures, de 2 grs 50 d'hydroxylamine et de 4 grs 60 d'acétate de sodium en solution hydroalcoolique sur 7 grs 50 de nitrile époxy, m'a fournis un solide fondant à 198° , en se décomposant: c'est le diphényl-1-2-cyano-1-hydroxy-1-hydroxylamino-2-éthane :



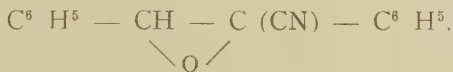
qui, par action d'une solution chaude de potasse à 10 %, a libéré de l'acide cyanhydrique et m'a fourni de la benzoïne :



(37) MEYER. — *Journ. für Prakt. Chem.*, 2^e série, 34, 1886, p. 2.

Analyse: Substance: 0,3048; N, humide: 32 cc.2;
H = 738 m/m; t = 10°; N % = 11,9; Th = 11,8.

Toutes ces réactions semblent confirmer la formule proposée:



D'ailleurs le cyano-diphényl-1-2 éthanal



fond à 95-96° (38).

Un mémoire américain de MM. E. P. KOHLER et F. W. BROWN (39), paru en 1933, signale que ces auteurs ont obtenu, dans l'action du cyanure de potassium sur le chloro-diphényl-1-2 éthanal, un solide fondant à 77-78°, auquel ils attribuent la formule d'un nitrile époxy.

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM

100 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal, en solution dans 600 grs de benzène sec, sont portés au bain-marie et additionnés de chlorure d'aluminium jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On maintient au bain-marie pendant 2 heures encore. Après addition de glace pilée et d'acide chlorhydrique dilué, la couche benzénique est décantée, séchée puis distillée. Elle abandonne un solide fondant à 137° (40): le triphényl-1-2-2 éthanal:



dont l'oxime fond à 182° (41).

(38) MEYER. — *Journ. für Prakt. Chem.*, 2^e série, 52, 1895, p. 243.

(39) E. P. KOHLER et F. W. BROWN. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4299.

(40) WERNER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 1286.

(41) KOHLER. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 36, 1906, p. 194.

Cette action du benzène sur le chloro-diphényl-1-2 éthanal, en vue de préparer le triphényl-1-2-2 éthanal est indiqué par ANSCHÜTZ et FÖRSTER (42).

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM.

50 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal sont additionnés d'une solution contenant 25 grs de carbonate de sodium. Après douze heures de chauffage au bain d'huile, on extrait à l'éther. Celui-ci, séché et évaporé, abandonne un solide fondant à 137°. C'est le diphényl-1-2 éthanol-al :



produit qui résulte du remplacement pur et simple de l'atome de chlore du chloro-2 diphényl-1-2 éthanal par l'hydroxyle OH.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

23 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal sont additionnés de 150 cc d'acide acétique et de 25 grs d'acétate de sodium fondu : le tout est chauffé avec réfrigérant ascendant pendant 12 heures au bain d'huile. Au bout de ce temps, on ajoute au produit de la réaction un grand excès d'eau et on extrait à l'éther. Celui-ci est séché puis distillé. On obtient alors, l'acétate du diphényl-1-2 éthanol-al :



qui, après recristallisation dans l'alcool à 60°, fond à 83° (point de fusion indiqué par PAPCKE) (43).

(42) ANSCHÜTZ et FÖRSTER. — *Liebigs Ann.*, 368, 1909, p. 91.

(43) PAPCKE. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1336.

Dosage de l'acétoxyle. — Ce dosage est conduit de la même manière que dans le cas de l'acétate de la phényl-1-butanol-1-one (44) voici les résultats obtenus :

Substance : 0,2751 ; Baryte 0,21 N ; $n = 5$ cc,2 ; PM (en supposant un seul groupement) 252,3 ; Th = 254.

Saponification de l'acétine.

5 grs d'acétine additionnés de 50 cc d'alcool et de 75 cc de potasse normale sont portés au bain-marie bouillant, pendant une heure. On extrait à l'éther et après évaporation du solvant, on obtient du diphényl-1-2-éthanol-al fondant à 137° .

ACTION DU PHÉNOL SODÉ

Sur 23 grs de chloro-diphényl-1-2-éthanal, j'ai fait agir 4 fois la quantité théorique de phénate de sodium, préparé comme d'habitude. J'ai chauffé au bain d'huile pendant 4 heures, et ai ajouté un excès d'eau. Le liquide est ensuite extrait à l'éther, qui, décanté, lavé à l'eau alcaline, est séché et distillé. J'ai obtenu le phénoxy-diphényl-1-2-éthanal :



fondant, après cristallisations dans l'alcool à 95, à $84^{\circ},5-85^{\circ}$.

Analyse.

Substance : 0,2182 ; $CO^2 = 0,6649$; $H^2O = 0,1132$; C % = 83,10 ; H % = 5,76 ; Th = 83,33 et 5,55.

Sous pression réduite, cet éther distille sans décomposition ; mais par contre, si on tente de le distiller sous la

(44) Voir page 56.

pression atmosphérique, il se scinde en donnant naissance à du phénol et à de la tétraphénylcyclobutanedione :



fondant, après cristallisations dans l'acide acétique, à 244°-245°.

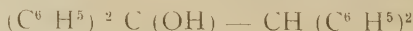
Analyse.

Substance: 0,1893; CO² = 0,6006; H²O = 0,0896;
C % = 86,53; H % = 5,26; Th = 86,59 et 5,15.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYL-MAGNÉSIUM

On fait tomber lentement une solution dans l'éther anhydre de 115 grs de chloro-diphényl-1-2 éthanal, dans le magnésien obtenu en faisant agir, dans les conditions habituelles, 180 grs de bromure de phényle sur 42 grs de magnésium en tournures.

Après réaction, l'éther est distillé complètement et le résidu sec est chauffé au bain d'huile pendant 2 heures. Au bout de ce temps, on ajoute au produit de la réaction une solution aqueuse concentrée de chlorure d'ammonium, puis 300 cc d'éther. Celui-ci est séché et évaporé. Il abandonne un solide, qui, purifié par cristallisations dans l'alcool à 90°, fond à 236°. C'est le tétraphényl éthanol :



dont c'est le point de fusion (45).

10 grs de cet alcool ont été distillés avec 2 grs de bisulfate de potassium sous pression réduite. Le distillat est constitué par un mélange d'eau et de tétraphényl éthylène :



(45) ORECKHOFF. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 25, 1919, p. 188.

que l'on extrait à l'éther. Celui-ci abandonne, après évaporation, un solide fondant à 221°, point de fusion du tétraphényl éthylène (46).

Chloro - I - diphényl - I - 3 - propanone

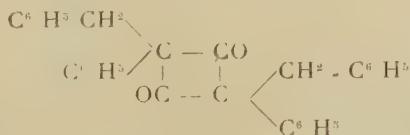
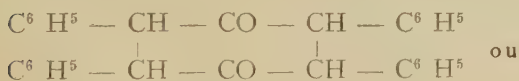


Cette cétone a été étudiée par M. SOMMIÈRE. J'ai repris l'étude de l'action de la potasse sèche et pulvérisée et ai fait celle du benzène en présence de chlorure d'aluminium.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

50 grs de chloro-I-diphényl-I-3-propanone sont dissous dans 500 cc d'éther anhydre et additionnés de 60 grs de potasse sèche et finement pulvérisée. L'éther entre en ébullition, et le liquide se sépare, comme à l'habitude en deux phases.

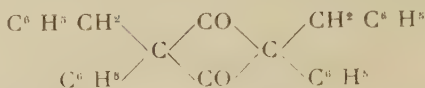
La phase liquide, abandonne, après distillation du solvant, un solide fondant à 153°, auquel M. SOMMIÈRE attribue l'une ou l'autre des deux formules :



La seconde est la seule à retenir, car dans la décomposition par la chaleur du phénoxy-2-diphényl-I-3-propanal.

(46) STAEDEL. — *Liebigs Ann.*, 194, 1878, p. 310.

j'ai obtenu de la diphenyl-1-3 dibenzyl-1-3-cyclobutane-dione :



fondant, ainsi que son mélange avec le produit décrit par M. SOMMIÈRE, à 153°.

A côté de ce solide, j'ai pu mettre en évidence la présence de diphenyl-1-3-propanone :



fondant à 34°-35°.

La phase solide, est constituée par le diphenyl-2-3-propanoate de potassium :



Par addition d'acide chlorhydrique au 1/4 à la solution aqueuse de ce sel de potassium, le diphenyl-2-3-propanoïque :



précipite. Purifié par cristallisations dans l'alcool à 50°, il fond à 91°-92°. (47).

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

49 grs de chloro-1-diphenyl-1-3-propanone sont dissous dans 800 cc de benzène anhydre et additionnés lentement de chlorure d'aluminium. La réaction se fait à froid, on la complète en portant pendant une heure au bain-marie. On détruit par addition de glace pilée et on dissout l'alumine formée par de l'acide chlorhydrique dilué au 1/4.

Le benzène distillé, il reste un solide noirâtre, qui, après

(47) RUPE et KERKOVIVS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 1399, remarque II.

cristallisations dans l'alcool à 90°, fond à 80°-81°. C'est la triphényl-1-1-3-propanone:



dont c'est le point de fusion (48). Le chlorhydrate d'hydroxylamine m'a fourni l'oxime de cette cétone: elle fond à 134°-135°. (48).

Chloro-1-diphényl - 1 - 1 - propanone



PRÉPARATION

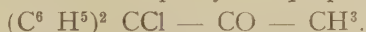
La diphényl-1-1-propanone a été préparée par action du benzène sur la chloro-1-phényl-1-propanone,



en présence de chlorure d'aluminium.

130 grs de cette cétone sont additionnés de 84 grs de chlorure de sulfuryle. La réaction se fait à froid, la cétone halogénée cristallise et les rendements atteignent 95 %. On ajoute de l'éther, qui dissout la cétone chlorée et de l'eau qui détruit l'excès de chlorure de sulfuryle.

Après évaporation du solvant, on obtient un solide légèrement rosé, qui, cristallisé dans l'alcool méthylique, fond à 65°. C'est la chloro-1-diphényl-1-1-propanone,



Substance: 0,2884; NO^3Ag N/10 = 11,75 cc; Cl % = 14,49; Th = 14,51.

Substance: 0,2741; CO^2 = 0,7392; H^2O = 0,1354; C % = 73,55; H % = 5,61; Th = 73,61 et 5,31.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

72 grs de chloro-1-diphényl-1-1-propanone en solution dans 600 cc d'éther anhydre, sont additionnés de 20

grs de potasse sèche et finement pulvérisée. Le liquide se sépare toujours en deux phases :

La phase liquide, n'abandonne aucun résidu, après évaporation du solvant.

La phase solide, est constituée par le sel de potassium du diphényl-3-3-propanoïque :



que l'on met en liberté par addition d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse de son sel de potassium.

Le diphényl-3-3-propanoïque, ainsi obtenu, fond, après cristallisations dans l'alcool à 90°, à 152°-154°, point de fusion indiqué dans la littérature (50).

Analyse.

Substance : 0.4791 ; NaOH N/10 = 21.1 cc ; PM = 227 ; Th = 226.

Analyse du sel d'argent.

Substance : 0.5143 ; NO³Ag N 10 = 15.5 cc ; PM. = 331.8 ; Th = 333.

Afin de caractériser d'une façon plus nette encore le diphényl-3-3-propanoïque, j'en ai fait l'éther méthylique :

5 grs du sel d'argent de cet acide sont chauffés au bain marie bouillant, pendant deux heures, avec une solution à 3 % d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique. Après réaction, l'alcool méthylique est chassé et on obtient un solide fondant à 47°, point de fusion du diphényl-3-3-propanoate de méthyle (51).

(50) BACON. — *Am. Chem. Journ.*, 38, 1907, p. 86.

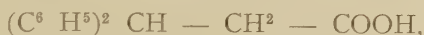
(51) KOHLER. — *Am. Chem. Journ.*, 33, 1900, p. 26.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

150 cc d'alcool méthylique sont additionnés de 4 grs 6 de sodium puis, la réaction terminée, de 50 grs de chloro-1 diphényl-1-1-propanone. On porte au bain-marie pendant 1/2 heure et on obtient :

Une phase liquide n'abandonnant aucun résidu sensible après évaporation du solvant.

Une phase solide, dont la solution aqueuse précipite, par addition d'excès d'acide chlorhydrique dilué au 1/4, un corps que l'on extrait à l'éther. Celui-ci, distillé, abandonne du diphényl-3-3-propanoïque :



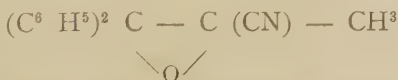
fondant, ainsi que son mélange avec le même acide obtenu dans l'action de la potasse sur :



à 152-154°.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

33 grs de chloro-1-diphényl-1-1-propanone en solution dans 200 cc d'éther, sont additionnés de 50 grs de cyanure de potassium et de 200 cc d'alcool à 50°. Le tout est porté à la machine à agiter pendant 4 heures. Au bout de ce temps, il s'est fait un dépôt cristallin de chlorure de potassium, que l'on dissout par addition d'un excès d'eau. On extrait à l'éther que l'on sèche et distille. On obtient ainsi le cyano-2-époxy-1-2-diphényl-1-1-propane :



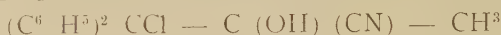
qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 80°-80°,5.

Analyses.

Substance: 0,2988; N, humide = 16,2 cc; H = 739 m/m;
t = 18°; N % = 6,06; Th = 5,95.

Substance: 0,3017; CO² = 0,9016; H²O = 0,1540;
C % = 81,50; H % = 5,67; Th = 81,70 et 5,53.

Dans une solution de 7 grs de ce nitrile époxy dans 50 cc de benzène sec, j'ai fait barboter un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec. On n'obtient pas, comme dans les cas examinés précédemment, de dégagement d'acide cyanhydrique. Le produit obtenu est le chloro-1-cyano-2-diphényl-1-1-propanol-2:



fondant à 193° en se décomposant.

Analyses.

Substance: 0,2382; NO³Ag N/10 = 8,7 cc;

Cl % = 12,96; Th = 13,07.

Substance: 0,3114; N, humide = 14,5 cc; H = 740 m/m;
t = 18°; N % = 5,23; Th = 5,15.

J'ai obtenu cette cyanhydrine également en chauffant en tube scellé pendant 3 heures à 100°, 4 grs de chloro-1-diphényl-1-1-propanone avec une solution alcoolique d'acide cyanhydrique,

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE

CHLORURE D'ALUMINIUM

21 grs de chloro-1-diphényl-1-1-propanone, dissous dans 500 cc de benzène anhydre, sont additionnés à froid de chlorure d'aluminium, jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On ajoute alors de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique qui dissout l'alumine. Le benzène, décanté et sé-

ché, est ensuite distillé. Le résidu est un liquide très visqueux cristallisant lentement. Les cristaux obtenus, purifiés par cristallisations dans l'alcool à 90°, fondent à 83°-85°. Ils sont constitués par de la triphényl-1-1-1-propanone :



Analyse.

Substance: 0,3017; $\text{CO}^2 = 0,9724$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1797$;
C % = 87,90; H % = 6,61. Th = 88,11 et 6,29.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

42 grs de chloro-1-diphényl-1-1-propanone sont additionnés de 200 grs d'acide acétique et de 50 grs d'acétate de sodium fondu. La réaction se fait déjà à froid: un dosage de chlore dans la liqueur permet d'y retrouver les 4/5 de l'halogène. On chauffe au bain-marie pendant une demie heure pour parachever la réaction. Au bout de ce temps, on étend d'une grande quantité d'eau et on extrait à l'éther. Ce dernier, séché et distillé, abandonne un liquide visqueux, cristallisant lentement. L'acétate de diphényl-1-1-propanol-1-one :

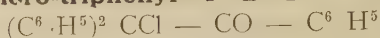


fond à 46°.

Indice d'acétoxyde.

Substance: 0,7642; NaOH N/10 = 28 cc;
P. M. = 267; Th = 268.

Chloro-triphényl - 1 - 2 - 2 - éthanal



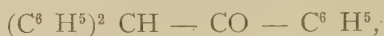
PRÉPARATION

Le triphényl-1-2-2-éthanal a été préparé par action du benzène sur le chloro-diphényl-1-2-éthanal :



en présence de chlorure d'aluminium. Le rendement de cette préparation atteint 60% environ si l'on a soin de maintenir le mélange, cétone chlorée, chlorure d'aluminium et benzène au bain-marie bouillant pendant trois heures.

80 grs de triphényl-1-2-2-éthanal :



sont additionnés de 60 grs de chlorure de sufuryle et portés au bain-marie bouillant pendant une heure. On ajoute alors de l'eau qui détruit l'excès de chlorure de sulfuryle et l'on extrait à l'éther. Celui-ci est décanté, puis séché sur sulfate de sodium anhydre. On distille et on obtient ainsi un résidu, qui, purifié par cristallisations dans l'alcool à 95°, fond à 82°, 5-83°. C'est le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal :



Analyses.

Substance: 0,3351; $NO^3 Ag N/10 = 10,9$;

Cl % = 11,54; Th = 11,56.

Substance: 0,2117; $CO^2 = 0,6061$; $H^2O = 0,0946$;
C % = 78,09; H % = 4,96; Th = 78,30 et 4,89.

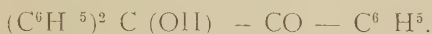
L'oxydation permanganique de cette cétone chlorée ne m'a jamais fourni d'acide chlorobenzoïque. Le chlore n'est donc pas intranucléaire.

Remarque.

Dans la littérature, le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal est décrit comme étant une huile jaunâtre (49), qui, par ac-

(49) GARDEUR. — *Chem. Zentralblatt*, 1897, II, p. 661.

tion de l'eau se transforme immédiatement en triphényl-1-2-2-éthanol-2-al :



Le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal fondant à 83° est inattaqué par l'eau froide.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

30 grs de chloro-triphényl-1-2-2-éthanal en solution dans 700 cc. d'éther anhydre sont additionnés de 20 grs de potasse sèche et finement pulvérisée: à froid il ne se fait aucune réaction; l'évaporation de la couche étherée régénère le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal dont on est parti. A chaud après deux heures au bain-marie, il y a coupure de la molécule et formation d'acide benzoïque.

La potasse est donc sans action, à froid, sur le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal, ce qui confirme l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un émol, dans l'action de la potasse sur les cétones α chlorées: le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal ne possède, en effet, aucun hydrogène émolisable.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

30 grs de chloro-triphényl-1-2-2 éthanal, sont additionnés de 200 cc d'alcool méthylique sur lesquels on a fait agir auparavant 2 gr. 50 de sodium. Il ne se fait aucune réaction ni à froid ni à la température du bain-marie bouillant.

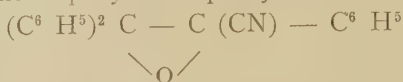
L'évaporation de l'alcool méthylique régénère le chloro-triphényl-1-2-2-éthanal ($f = 82,5-83^\circ$).

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

30 grs de chloro-triphényl-1-2-2-éthanal sont mis en solution dans 200 cc d'éther et additionnés de 200 cc d'al-

cool à 50°, contenant 25 grs de cyanure de potassium. On porte à la machine à agiter pendant 18 heures.

Au bout de ce temps, on ajoute un excès d'eau, qui dissout le chlorure de potassium formé, et 200 cc d'éther. On décante l'éther, le sèche et le distille. Il abandonne un solide, le cyano-2-époxy-1-2-triphényl-éthane :



fondant à 140°, 5-141°, après recristallisations dans l'alcool.

Analyses.

Substance : 0,4393 ; N humide = 18,7 cc ;

H = 750 m/m ; t = 22° ; N % = 4,76 ; Th = 4,71

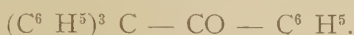
Substance : 0,2472 ; CO² = 0,7648 ; H²O = 0,1173 ;
C % = 84,38 ; H % = 5,27 ; Th = 84,84 et 5,05.

Dans une solution de 5 grs de ce nitrile époxy dans 20 cc de benzène anhydre, j'ai fait barboter un courant d'acide chlorhydrique. La solution précédente a été ensuite chauffée à 100° en tube scellé pendant 6 heures. L'évaporation du benzène a abandonné du chloro-triphényl-1-2-2-éthanal fondant à 83°.

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

30 grs de chloro-triphényl-1-2-2-éthanal sont dissous dans 700 cc de benzène anhydre. Dans la solution précédente, portée au bain-marie bouillant, on projette du chlorure d'aluminium sec et pulvérisé jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On maintient au bain-marie pendant une heure encore, puis on ajoute de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique comme à l'habitude. La couche benzénique, décantée, séchée est distillée. Le résidu est un so-

lide, fondant, après cristallisations dans l'alcool à 95°, à 182° : c'est le tétraphényl-éthanal :



dont c'est le point-de fusion. (52).

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM.

30 grs de chloro-triphényl-1-2-2-éthanal sont additionnés d'une solution de 10 grs de carbonate de sodium dans 100 cc d'eau, et chauffés au bain d'huile pendant 20 heures. Le produit de la réaction est extrait à l'éther, qui est ensuite séché sur sulfate de sodium et distillé. On obtient ainsi avec de mauvais rendements, du triphényl-éthanol :



fondant à 84°-85°,5, point de fusion identique à celui indiqué par BLITZ (53).

Analyse.

Substance : 0,2481 ; $CO^2 = 0,8642$; $H^2 O = 0,1460$;
C % = 82,96 ; H % = 5,71 ; Th = 83,33 et 5,55.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM.

30 grs de chloro-triphényl-1-2-2-éthanal, 25 grs d'acétate de sodium fondu et 100 cc d'acide acétique sont chauffés au bain d'huile pendant 20 heures. Au bout de ce temps, on ajoute un excès d'eau et on extrait à l'éther. Ce-

(52) LINNEMANN. — *Liebigs Ann.*, 138, 1866, p. 28.

(53) BLTZ. — *Ber d. Chem. Ges.*, 32, 1899, p. 655.

lui-ci est décanté puis séché. Après distillation, on obtient un solide, l'acétine du triphényl-éthanol-al :



qui fond à 145°-146° (54).

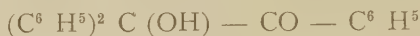
Indice d'acétoxyle.

Substance : 0,6241 ; NaOH N/10 = 19,1 cc ;

P. M. = 326,7 ; Th = 330.

Saponification de l'acétine.

10 grs d'acétine en solution dans l'alcool à 95° sont additionnés de 50 cc de solution N/10 de potasse et chauffés au bain-marie pendant 4 heures. Après extraction à l'éther et évaporation du solvant, on obtient le triphényl-éthanol-al :



fondant à 84°.

ACTION DU PHÉNOL SODÉ.

On fait agir 1 gr 50 de sodium sur 100 cc d'alcool absolu, on ajoute alors 12 grs de phénol et, après avoir distillé la majeure partie du solvant, 20 grs de chloro-triphenyl-1-2-2-éthanal. On chauffe au bain d'huile pendant 3 heures. On ajoute un excès d'eau qui dissout le chlorure alcalin formé et on extrait à l'éther. Celui-ci, lavé à plusieurs reprises à l'eau alcaline pour éliminer l'excès de phénol, est séché puis distillé ; le phénoxy-triphenyl-1-2-2-éthanal est un solide fondant à 78°.



Analyse.

Substance : 0,4132 ; CO² = 1,291 ; H²O = 0,2086 ;
C % = 85,21 ; H % = 5,60 ; Th = 85,71 et 5,49.

(54) DELACRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 13, 1895, p. 860.

B). CÉTONES :
 $C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - R$

1) - R est un noyau benzénique

Nous avons vu que dans ce cas,



l'hydrogène porté par le même carbone que l'halogène était mobile : les réactions avec la potasse sèche, le méthylate de sodium, sont anormales. Quant au chlore, il présente une mobilité très faible.

Les réactions de double décomposition avec l'acétate, le phénate de sodium et l'eau se font avec de très mauvais rendements qui atteignent à peine 1 %.

Le cyanure de potassium conduit toujours, comme chez les cétones étudiées précédemment, à un nitrile époxy.

Chloro - 2 - diphényl - I - 3 - propanal.



PRÉPARATION

Le diphényl-1-3-propanal a été préparé par la méthode indiquée par HALLER et BAUER (55).

180 grs de phényl-éthanal: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^3$ (acétophénone) et 189 grs de chloro-phényl-méthane: $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 \text{Cl}$ (chlorure de benzyle) sont additionnés de 1100 cc d'éther anhydre. Dans cette solution, on introduit lentement 60 grs d'amidure de sodium. On laisse en contact pendant 24 heures et on détruit l'excès d'amidure de sodium par addition d'eau. L'éther décanté, séché et distillé, abandonne un mélange de phényl-1-dibenzyl-2-2-éthanal:



et de diphényl-1-3-propanal:



que l'on sépare facilement par distillation sous pression réduite.

Le diphényl-1-3-propanal fond à 72°-73°.

225 grs de cette cétone sont chauffés au bain-marie pendant une heure avec 150 grs de chlorure de sulfuryle. La réaction terminée, on ajoute un excès d'eau et on extrait à l'éther. Celui-ci est décanté, séché puis distillé. On obtient alors un solide, qui, purifié par cristallisations dans l'alcool, fond à 45°-46°. C'est le chloro-2-diphényl-1-3-propanal:



Analyses.

Substance: 0,4084; $\text{NO}^3 \text{Ag N}/10 = 16,7$ cc;

Cl % = 14,51; Th = 14,51.

(55) HALLER et BAUER, — *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 8.

Substance: 0,4321; $\text{CO}^2 = 1,1660$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2193$;
 $\text{C} \% = 73,59$; $\text{H} \% = 5,63$; $\text{Th} = 73,61$ et $5,31$.

Une oxydation permanganique ne m'a pas fourni d'acide chlorobenzoïque, le chlore n'est donc pas dans le noyau benzénique; de plus le chloro-3-diphényl-1-3-propanal:



est connu: il fond à 119° - 120° (56). Le produit obtenu est donc bien celui qui répond à la formule:



ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

100 grs de chloro-2-diphényl-1-3-propanal sont dissous dans 600 cc. d'éther anhydre et additionnés lentement de 50 grs de potasse pulvérisée. On chauffe au bain-marie pendant une heure, car à froid la réaction est très lente. Le liquide se sépare en deux phases:

La phase liquide, abandonne, après distillation de l'éther, un solide, fondant à 71 - 72° qui est le diphényl-1-3-propanal:



La phase solide, est dissoute dans l'eau et additionnée d'acide chlorhydrique dilué au 1/4. Le diphényl-2-3-propanoïque:



précipite. Cet acide, après cristallisations dans l'alcool à 90° , fond à 91° - 92° (57).

(56) CLAISEN et CLAPARÈDE. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 14, 1881, p. 2463.

(57) RUPE et KERKOVIVS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 1399, remarque II.

Analyse.

Substance: 0,3220; NaOH N/10 = 14,2 cc.;
P. M. = 226,7; Th = 226.

Analyse du sel d'argent.

Substance: 0,721; CNSK N = 14,3 cc; P. M. = 330,1;
Th = 333.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

Sur 200 cc. d'alcool méthylique on fait agir 4 grs 50 de sodium puis 50 grs de chloro-2 diphényl-1-3 propanal. La réaction se fait à froid, on la complète en portant au bain-marie pendant une heure.

La phase liquide, n'abandonne aucun résidu.

La phase solide, est dissoute dans l'eau. Cette solution aqueuse est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique dilué au 1/4. On obtient ainsi un produit qui précipite et que l'on extrait à l'éther. L'évaporation de ce dernier abandonne du diphényl-2-3 propanoïque:



fondant à 91-92°. Son mélange avec ce même diphényl-2-3 propanoïque obtenu dans l'action de la potasse sur:



fond également à 91-92°.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

100 grs de chloro-2-diphényl-1-3-propanal en solution dans 300 cc. d'éther sont additionnés de 300 cc. d'alcool à 50° contenant 120 grs de cyanure de potassium. Le tout est porté à la machine à agiter pendant un temps variant entre 14 et 48 heures suivant les essais effectués. Dans au-

cun cas, je n'ai pu isoler de corps azoté. L'évaporation de l'éther a abandonné un solide: le diphenyl-1-3-propanol-2-al :



fondant à 65° (58) et un liquide: le phenyl-2-ethanal :



dont la semicarbazone fond à 153° (59).

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

30 grs de chloro-2-diphenyl-1-3-propanal en solution dans 600 cc. de benzène sont additionnés de 30 grs de chlorure d'aluminium sec et pulvérisé: à froid il ne se fait aucune réaction. On chauffe alors au bain-marie pendant 5 heures. Après addition de glace pilée et d'acide chlorhydrique dilué au 1/4, on décante le benzène, on le sèche et on le distille. On obtient alors 2 grs 50 environ de triphenyl-1-2-3-propanal :



fondant à 118° (point de fusion indiqué par MEYER et OELKERS, (60).

1 gr. de cette cétone, additionné d'une solution de 0 gr. 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 2 gouttes d'acide chlorhydrique dans 5 grs d'alcool à 90° a été chauffé pendant 2 heures. On obtient ainsi l'oxime du triphenyl-1-2-3-propanal qui fond à 208° (60).

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM

250 grs de chloro-2-diphenyl-1-3-propanal sont additionnés d'une solution aqueuse de 125 grs de carbonate de

(58) MAC KENZIE, MARTIN et RULE. — *Journ. of Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1590.

(59) AUWERS et KEIL. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 3911.

(60) MEYER et OELKERS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 21, 1883, p. 1303.

sodium. On porte au bain d'huile pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on extrait à l'éther que l'on décante ensuite; on sèche et on distille. On obtient ainsi avec de très mauvais rendements (0,5 %) un solide, le diphényl-1-3-propanol-2-al :



fondant à 65°-66° (61).

Le dosage d'halogène dans la couche aqueuse permet de n'en retrouver que 1/200.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

200 grs de chloro-2-diphényl-1-3-propanal, 500 cc. d'acide acétique et 200 grs d'acétate de sodium fondu sont chauffés au bain d'huile pendant 20 heures. Après addition d'une grande quantité d'eau, on extrait à l'éther que l'on décante, sèche et distille. On obtient un résidu constitué par un liquide visqueux cristallisant très lentement. Les cristaux, même après plusieurs purifications dans l'alcool à 95° ou l'éther de pétrole, fondent mal; leur fusion est comprise entre 41 et 48°. D'ailleurs le rendement est faible, le dosage de l'halogène dans la couche aqueuse montre qu'il est à peine de 1 %.

Saponification de l'acétine.

Le liquide visqueux (2 grs 80) obtenu précédemment est dissous dans l'alcool et additionné d'un excès de potasse normale (25 cc.). On évapore ensuite l'alcool et on extrait le résidu à l'éther qui, décanté, séché et distillé, abandonne du diphényl-1-3-propanol-2-al :



(61) MAC KENZIE, MARTIN et RULE. — *Journ. of Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1590.

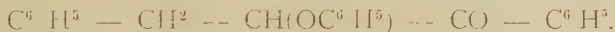
Dosage de l'acétoxyle.

Substance: 0,5214; NaOH N/10 = 19 cc. 4;

P. M. = 268,6; Th = 284.

ACTION DU PHÉNOL SODÉ

Sur 100 cc. d'alcool absolu on fait agir 4 grs 50 de sodium, puis on ajoute 70 grs de phénol. On distille la majeure partie du solvant et on introduit 50 grs de chloro-2-diphényl-1-3-propanal. Le tout est chauffé au bain d'huile pendant 12 heures. Au bout de ce temps, on ajoute un excès d'eau. On extrait à l'éther que l'on agite à plusieurs reprises avec de l'eau alcaline et que l'on décante ensuite. Après distillation du solvant, on obtient un solide qui, purifié par cristallisations dans l'alcool à 90°, fond à 82°5-83°: c'est le phénoxy-2-diphényl-1-3-propanal:



Analyse.

Substance: 0,2472; $\text{CO}^2 = 0,7542$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1361$;

C % = 83,20; H % = 6,11; Th = 83,44 et 5,96.

II) R est de la forme : - CHR¹²

L'hydrogène porté par le même carbone que l'halogène est mobile: les réactions de la potasse sèche, du méthylate de sodium, sont encore anormales.

Le chlore est, ainsi que nous l'avons vu dans la partie théorique, doué d'une mobilité du même ordre que celui des cétones: $C^6 H^5 - CH Cl - CO - CH^2 R'$. Les réactions de double décomposition normale se font avec de bons rendements.

Quant au cyanure de potassium, son action sur ces cétones conduit à des nitriles époxy.

Chloro - 2 - phényl - 1 - butanone



PRÉPARATION

La phényl-1-butanone-3 :



a été préparée par hydrogénation catalytique au noir de platine (62) de la phényl-1-buténone-3 :



(benzylidène acétone).

146 grs de cette cétone sont additionnés lentement de 142 grs de chlorure de sulfuryle. On distille et recueille tout ce qui passe entre 110° et 130° sous 10 m/m. La rectification du liquide, ainsi obtenu, fournit la chloro-2-phényl-1-butanone :



qui bout à 119°5 sous 11 m/m.

$$D_4^{23} = 1,1352; n_D^{23} = 1,53024; R. M. = 49,68;$$

$$\text{Th} = 49,65.$$

Analyses.

Substance: 0,2697; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 = 14,8$ cc;

$$\text{Cl \%} = 19,44; \text{Th} = 19,45.$$

Substance: 0,3018; $\text{CO}^2 = 0,7218$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1686$;

$$\text{C \%} = 65,22; \text{H \%} = 6,20; \text{Th} = 65,75 \text{ et } 6,02.$$

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

72 grs de chloro-2-phényl-1-butanone sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et additionnés de 600 cc d'éther anhydre. Dans cette solution on pro-

(62) VAVON. — *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 1706.

jette lentement 150 grs de potasse sèche et finement pulvérisée. La réaction est vive et l'éther bout. Comme à l'habitude, le liquide se sépare en deux phases :

La phase liquide, évaporée a abandonné un résidu dont j'ai extrait :

1° Un liquide bouillant entre 90 et 95° sous 11 m/m. : ce doit être la phényl-butanedione :



décrite comme une huile bouillant à 175°-176° sous la pression atmosphérique.

2° Un liquide bouillant, à 110°-112° sous 11 m/m. : la phényl-1-butanone-3 :



dont l'oxime, faite par action d'une solution alcoolique de ce liquide sur une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate d'hydroxylamine, fond à 87° (62).

La phase solide, mise en solution aqueuse, est additionnée d'acide chlorhydrique dilué au 1/4 jusqu'à franche acidité, elle précipite du phényl-4-butanoïque.



fondant à 51° (65), après cristallisations dans l'alcool à 50°.

Substance : 0,3647; NaOH N/10 = 22,3 cc;

P. M. = 163,5; Th = 164.

Analayse du sel d'argent.

Substance : 0,2982; CNSK N/10 = 11,1 cc;

P. M. = 268,6; Th = 271.

ACTION DU MÉTHYLATE DE SODIUM

On fait agir 36 grs de chloro-2-phényl-1-butanone sur du méthylate de sodium obtenu en faisant agir 4 gr. 50 de sodium sur 200 cc. d'alcool méthylique. La réaction se fait à froid et le produit obtenu se sépare en deux phases :

(62) VAVON. — *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 1706.

La phase liquide ne laisse aucun résidu après distillation de l'alcool méthylique.

La phase solide, est constituée par du phényl-4-butanolate de sodium dont la solution aqueuse précipite par addition d'un excès d'acide chlorhydrique au 1/4. On extrait à l'éther, que l'on évapore. Le résidu obtenu fond à 51° ainsi que son mélange avec du phényl-4 butanoïque :

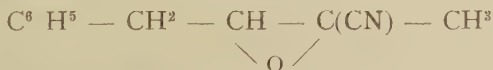


obtenu dans l'action de la potasse sur :



ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

32 grs de chloro-2-phényl-1-butanone en solution dans 300 cc. d'éther, sont, après addition d'une solution de 70 grs de cyanure de potassium dans 200 cc d'alcool à 50°, portés à la machine à agiter pendant 10 heures. Au bout de ce temps on ajoute un excès d'eau qui dissout le chlorure alcalin formé et on décante l'éther. Ce dernier, séché et distillé abandonne un liquide, qui, après rectification, bout à 130°-131° sous 7 m/m. C'est le cyano-3-époxy-2-3-phényl-1-butane :



dont voici les constantes :

$D_4^{24} = 1,0523$; $n_D^{24} = 1,50977$; R. M. = 49,15;
Th = 48,60.

Analyses.

Substance: 0,2730; N humide = 20,2 cc.

H = 735 m/m; t = 20°; N % = 8,17; Th = 8,09.

Substance: 0,4017; CO² = 1,1209; H²O = 0,2461;
C % = 76,10; H % = 6,80; Th = 76,30 et 6,35.

12 grs de ce nitrile époxy ont été dissous dans 50 cc. de benzène sec et saturés de gaz chlorhydrique sec: le ben-

zène contient de l'acide cyanhydrique. Après évaporation du solvant, on obtient un liquide qui bout à 119°5 sous 11 m/m: c'est la chloro-2-phényl-1-butanone:



Dosage de chlore:

Substance: 0,2741; $\text{NO}^3 \text{ Ag N}/10 = 14,9 \text{ cc};$

$\text{Cl \%} = 19,10; \text{Th} = 19,45.$

ACTION DU BENZÈNE SEC EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

35 grs de chloro-2-phényl-1-butanone en solution dans 700 cc. de benzène sec, sont additionnés de chlorure d'aluminium sec et pulvérisé, jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On ajoute alors de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre l'alumine formée. La couche benzénique décantée, séchée, est distillée: le résidu est constitué par une huile bouillant à 107°-109° sous 7 m/m. L'action d'une solution alcoolique de cette huile sur une solution hydroalcoolique d'acétate de sodium et de chlorhydrate d'hydroxylamine conduit à un solide fondant à 134°, après cristallisations dans l'alcool. C'est l'oxime de la diphényl-1-2-butanone:



dont c'est le point de fusion (63).

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM

100 grs de chloro-2-phényl-1-butanone, additionnés d'une solution aqueuse de 60 grs de carbonate de sodium, ont été chauffés au bain d'huile pendant 12 heures. Le produit obtenu est agité avec de l'éther que l'on décante en-

(63) GOLDSCHMIEDT. — *Mon. f. Chem.*, 22, 1901, p. 661.

suite, sèche et distille. On obtient ainsi la phényl-1 butanol-2 one-3:



qui bout à 136° sous 7 m/m.

Analyse.

Substance: 0,3117; $\text{CO}^2 = 0,8499$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2151$;
C % = 72,96; H % = 7,52; Th = 73,17 et 7,31.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

100 grs de chloro-2 phényl-1 butanone, 130 grs d'acétate de sodium fondu et 200 cc. d'acide acétique, sont chauffés au bain d'huile pendant 2 heures. Au bout de ce temps on ajoute un grand excès d'eau qui précipite un liquide que l'on extrait à l'éther. Celui-ci est séché puis distillé. Il abandonne un liquide, l'acétate de la phényl-1-butanol-2 one-3:



qui bout à 143° sous 7 m/m.

Analyse.

Substance: 0,4122; $\text{CO}^2 = 1,0523$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2570$;
C % = 69,62; H % = 6,93; Th = 69,9 et 6,79.

Indice d'acétoxyde.

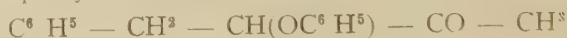
Substance: 0,2714; NaOH N/10 = 13,2 cc;

P. M. = 205,6; Th = 208.

ACTION DU PHÉNOL SODÉ

100 cc. d'alcool sont additionnés de 12 grs de sodium puis, après réaction, de 180 grs de phénol. On distille la majeure partie du solvant et on ajoute au résidu 100 grs de chloro-2 phényl-1 butanone. On chauffe le tout au bain d'huile pendant une heure. La réaction terminée, on

ajoute un excès d'eau qui dissout le chlorure de sodium formé et on extrait à l'éther. Ce dernier est agité à plusieurs reprises avec de l'eau alcaline qui dissout le phénol en excès. On distille le solvant et on obtient de la phénoxy-2 phényl-1 butanone :



qui bout à 165°-167° sous 6 m/m. (64).

Analyse.

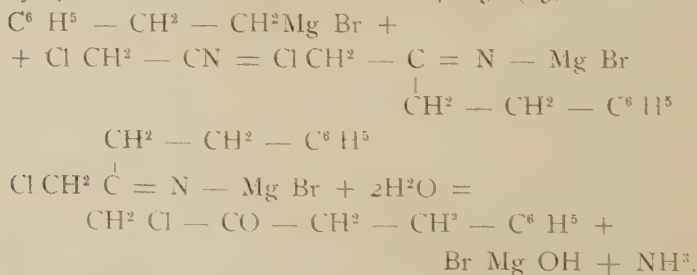
Substance: 0,2014; $\text{CO}^2 = 0,5874$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1245$;
C % = 79,54; H % = 6,87; Th = 80 et 6,66.

Chloro - 1 - phényl - 4 - butanone-2



PRÉPARATION

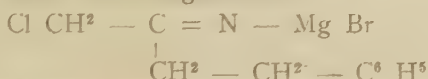
J'ai préparé cette cétone par action du chloro-méthane nitrile: $\text{ClCH}^2 - \text{CN}$, sur le magnésien du bromo-1-phényl-2-éthane: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$. La destruction par l'acide chlorhydrique dilué conduit à la chloro-1-phényl-4-butanone-2, solide fondant à 84°-85° (65):



(64) STÖRMER et WEHLN. — *Ber d. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 3558.

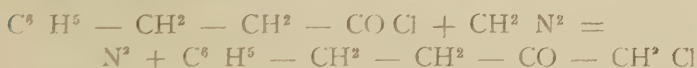
(65) CLIBBENS et NIERENSTEIN. — *Journ. of Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1493.

Dans le magnésien obtenu en faisant agir 184 grs de bromo-1-phényl-2-éthane sur 26 grs de magnésium en tournures, on fait tomber goutte à goutte une solution étherée de 75 grs de chloro-éthane-nitrile. La réaction se fait à froid et la combinaison magnésienne :



insoluble dans l'éther, précipite. Après addition lente d'acide chlorhydrique dilué au 1/10, la couche étherée est décantée, séchée puis évaporée. Le résidu noirâtre obtenu est distillé sous pression réduite, on recueille ce qui passe à 139°-140° sous 3 m/m. On obtient ainsi un liquide qui ne tarde pas à se prendre en masse et qui, après cristallisations dans l'éther de pétrole, fond à 84°-85°, point de fusion indiqué par CLIBBENS et NIERENSTEIN (65).

Ces auteurs ont préparé la chloro-1-phényl-4-butanone-2 par action du diazométhane : $\text{CH}^2 \text{N}_2$ sur le chlorure du phényl-1-propanoïque :



Sur cette cétone, $\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 \text{Cl}$, j'ai fait agir la potasse sèche et pulvérisée ainsi que le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

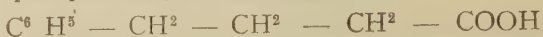
ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

Dans une solution de 9 grs de chloro-1-phényl-4-butanone 2, on projette lentement 15 grs de potasse sèche et finement pulvérisée, la réaction est assez vive, l'éther bout, on le condense par un réfrigérant ascendant. Le liquide se sépare en deux phases :

La phase étherée n'a pas, après évaporation du solvant, abandonné de résidu suffisant pour être analysé.

La phase solide, est dissoute dans l'eau. Cette solution

aqueuse acidifiée fortement par l'acide chlorhydrique dilué au 1/4 précipite du phényl-4-butanoïque :



fondant à 51°. Son mélange avec le phényl-4-butanoïque obtenu dans l'action de la potasse sur :



fond à 50°-51° également.

ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

9 grs de chloro-1-phényl-4-butanone-2 sont additionnés de 200 cc. de benzène sec et de chlorure d'aluminium finement pulvérisé jusqu'à fin de dégagement gazeux. On ajoute de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique dilué au 1/4.

La couche benzénique, séchée puis distillée, abandonne une huile qui, par action d'une solution alcoolique d'hydroxylamine m'a conduit à l'oxime de la diphényl-1-2-butanone :

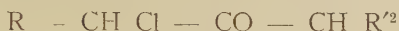


fondant à 134°, ainsi que son mélange avec l'oxime de cette cétone obtenue dans l'action du benzène sur :



en présence de chlorure d'aluminium.

C) - CÉTONES DE SÉRIE GRASSE



Nous avons vu dans la partie théorique que :

1) Ces cétones possèdent un halogène mobile, car son remplacement fait intervenir l'halogénure allylique :

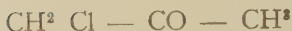


dans lequel le chlore possède une bonne mobilité. Les réactions de double décomposition avec l'acétate de sodium et l'eau se feront donc facilement.

2) L'hydrogène porté par le même carbone que l'halogène est lui aussi mobile et cela pour les mêmes raisons que dans les cas examinés précédemment : la potasse conduira donc à des réactions anormales.

L'action du cyanure de potassium sur la chloro-propanone, m'a conduit au cyanure de vinyle, produit de décomposition du nitrile époxy attendu.

Chloro-propanone



PRÉPARATION

116 grs de propanone: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$, sont additionnés lentement de 290 grs de chlorure de sulfuryle. La réaction est très vive. Quand elle est terminée, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. Celui-ci, distillé et séché, abandonne un liquide qui bout à 119° sous la pression atmosphérique. C'est la chloro-propanone:



préparée déjà par de nombreux auteurs.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

Sur 100 grs de chloro-propanone, en solution dans 700 cc d'éther anhydre, j'ai fait agir 200 grs de potasse sèche et pulvérisée. La réaction est vive et le liquide se colore en violet foncé. Le produit obtenu se sépare en deux phases:

La phase liquide, évaporée avec une bonne colonne de Crismer, abandonne un liquide qui réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal, colore le réactif de Schiff, et donne, avec la potasse en présence d'aldéhyde salicylique, une coloration rouge sang. Toutes ces réactions indiquent la présence simultanée de propanone-al: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHO}$ et de propanone:

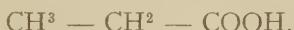
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$, que j'ai essayé de mettre en évidence par des combinaisons cristallisées.

L'action d'une solution hydraalcoolique de 3 grs 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 4 grs d'acétate de sodium sur 12 grs du résidu précédent, m'a fourni un so-

lide fondant à 60°. point de fusion de l'oxime de la propanone (66).

De plus l'action de l'acétate de phénylhydrazine sur une solution alcoolique de 10 grs de ce même résidu m'a fourni 0 gr. 10 d'osazone du propanone-al.

La phase solide, est constituée par du propanoate de potassium que l'on dissout dans le minimum d'eau. La solution aqueuse, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, est extraite avec 400 cc. d'éther employé en 3 fois. Le solvant évaporé, il reste un liquide qui bout à 141°. C'est le propanoïque (67):



Analyse.

Substance: 0,8127; NaOH N = 10,8 cc.; P. M. = 75,1; Th = 74.

Analyse du sel d'argent.

Substance: 0,2745; CNSK N = 15 cc,2; P. M. = 180,5; Th = 181.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM

100 grs de chloro-propanone, en solution dans 600 cc. d'éther sont additionnés lentement d'une solution aqueuse contenant 120 grs de cyanure de potassium. La réaction est vive et le liquide se colore en violet. Il se sépare en deux phases:

La phase éthérée, décantée, séchée et distillée, laisse un résidu qui, après rectification, bout à 78°.

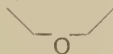
C'est du cyanure de vinyle, * $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CN}$, dont c'est le point d'ébullition (68).

(66) MEYER et JANNY. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 15, 1882, p. 1324.

(67) ZANDER. — *Liebigs Ann.*, 224, 1884, p. 62.

(68) MOUREU. — *Ann. de Chimie*, 7^e série, 2, 1894, p. 187-191.

(*) FAVREL et PRÉVOST (1) ont obtenu la même chose avec:

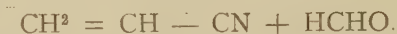
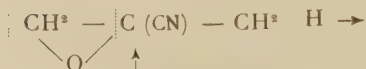


Analyse.

Substance: 0,1782; N humide = 41 cc.;

H = 752 m/m; t = 16°; N % = 26,5; Th = 26,4.

La formation de ce corps peut s'expliquer par un enlèvement d'une molécule d'aldéhyde formique au cyano-2 époxy-1-2-propane :



D'ailleurs les portions de tête, obtenues dans la rectification de ce cyanure de vinyle, donnent avec le réactif de Schiff, une coloration rouge qui passe au violet par addition d'acide chlorhydrique: indice de la présence d'aldéhyde formique.

Quant à la phase solide, elle est constituée par le composé :



fondant à 179°-180° et déjà obtenu par OBRÉGIA (69).

ACTION DU BENZÈNE

EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

Sur 100 grs de chloro-propanone, additionnés de 1200 cc. de benzène anhydre, on fait agir du chlorure d'aluminium pulvérisé jusqu'à fin de dégagement gazeux. On complète la réaction par chauffage au bain-marie pendant une heure. Après destruction du chlorure d'aluminium par la glace pilée et addition d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'alumine formée, la couche benzénique est décantée,

(69) OBRÉGIA, — *Liebigs Ann.*, 268, 1892, p. 338.

séchée et distillée. Le résidu bout à 104° sous 13 m/m : c'est la phényl-propanone :



dont la semicarbazone fond à 197° (70).

ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE CARBONATE DE SODIUM

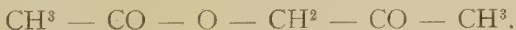
100 grs de chloro-propanone sont additionnés d'une solution aqueuse de 100 grs de carbonate de sodium. Le tout est chauffé au bain d'huile pendant 12 heures. La réaction terminée, on ajoute de l'éther. Celui-ci, décanté, séché et distillé, abandonne un liquide : la propanolone :



qui bout à 145°-146° (71). Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM

40 grs de chloro-propanone, 150 grs d'acide acétique et 80 grs d'acétate de sodium fondu sont chauffés au bain-d'huile pendant 6 heures. Après réaction, on ajoute un excès d'eau et on extrait à l'éther. Ce dernier, décanté, séché et distillé, abandonne un liquide bouillant à 73-74°, sous 18 m/m. C'est l'acétate de la propanolone (72) :



Indice d'acétoxyle.

Substance : 0,2106 ; NaOH N/10 = 18,6 cc. ;

P. M. = 113,2 ; Th = 116.

(70) TIFFENEAU. — *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1539.

(71) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1902, II, p. 928.

(72) NEF. — *Liebigs Ann.*, 335, 1904, p. 263.

Saponification de l'acétine.

Elle a été faite en suivant la méthode indiquée par HENRY (73): 10 grs d'acétate ont été chauffés pendant une heure au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique contenant 2 % d'alcool méthylique. Le produit obtenu est la propanolone.

Chloro - 3 butanone



PRÉPARATION

150 grs de butanone: $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$, sont additionnés lentement, ainsi que l'indique HENRY (74), de 280 grs de chlorure de sulfuryle. La réaction terminée, on ajoute un excès d'eau, puis de l'éther que l'on décante, sèche et distille. Le résidu est fractionné sous la pression atmosphérique. Les deux tiers du liquide passent à 115°, ils sont constitués par la chloro-3-butanone (74):



Le reste distille à 127°, c'est de la chloro-1-butanone-2 (74): $\text{CH}^2 \text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

ACTION DE LA POTASSE SÈCHE ET PULVÉRISÉE

100 grs de chloro-3 butanone, dissous dans 600 cc. d'éther anhydre sont additionnés de 150 grs de potasse sèche et pulvérisée. La réaction est vive, l'éther bout et le liquide se colore en brun foncé. Après réaction, le liquide se sépare en deux phases:

La phase liquide, abandonne, après évaporation de l'é-

(73) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1907, I, p. 1314.

(74) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, I, p. 1123.

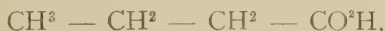
ther, un produit dont le fractionnement m'a permis d'isoler :

a) Un liquide bouillant à 78° sous la pression atmosphérique, C'est la butanone :



b) Un autre liquide bouillant entre 85° et 91° sous la pression atmosphérique, qui est probablement la butane dione : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

La phase solide est dissoute dans le minimum d'eau. Cette solution, sursaturée par l'acide chlorhydrique dilué au 1/4 est extraite par 600 cc. d'éther employés en 3 fois. L'éther décanté, séché et distillé abandonne un liquide constitué par du butanoïque (75) :



qui bout à 162°,5 alors que le méthyl-2-propanoïque (76) :



bout à 154°.

Analyse.

Substance : 0,4254 ; NaOH N = 4,9 ; P. M. = 86,8 ; Th = 88.

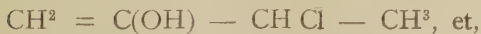
Remarque. — J'ai obtenu ce même acide :



dans l'action de la potasse sur la chloro-1-butanone-2 :



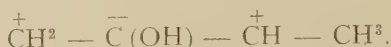
Ceci s'explique fort bien en admettant dans l'action de la potasse, ainsi que je l'ai exposé dans la partie théorique, l'intervention des formes énoliques :



(75) BRUHL. — *Liebigs Ann.*, 203, 1880, p. 19.

(76) ZANDER. — *Liebigs Ann.*, 224, 1884, p. 77.

qui constituent deux isomères synioniques, dont l'ion tri polaire commun est :



ACTION DU BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

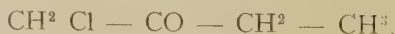
70 grs de chloro-3-butanone sont dissous dans 800 cc. de benzène sec et additionnés de chlorure d'aluminium jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, on ajoute de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique; on décante ensuite la couche benzénique. Celle-ci séchée et distillée, abandonne un liquide: la phényl-3-butanone :



qui bout à 82-83° sous 4 m/m (77). L'action du chlorhydrate de semicarbazide sur cette cétone m'en a fourni la semicarbazone fondant à 172-173°, point de fusion indiqué par DARZENS (78).

Remarque.

J'ai obtenu cette même phényl-3-butanone en faisant agir la chloro-1-butanone-2 sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Ceci s'explique en admettant que le remplacement du chlore se fait, ainsi que je l'ai indiqué dans la partie théorique, dans l'halogène allylique: $\text{CH}^2 = \text{C}(\text{OH}) - \text{CH} \text{Cl} - \text{CH}^3$, ce qui entraîne l'identité des produits de double décomposition pour les deux isomères :

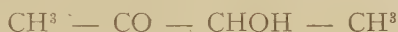


(77) TIFFENEAU. — *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 650.

(78) DARZENS. — *Comptes rendus*, 141, 1905, p. 768.

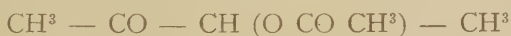
ACTION DE L'EAU EN PRÉSENCE DE
CARBONATE DE SODIUM

50 grs de chloro-3-butanone sont chauffés pendant 6 heures au bain d'huile avec une solution aqueuse de 100 grs de carbonate de sodium. Le produit de la réaction est extrait à l'éther que l'on sèche et distille. Le résidu est un liquide qui bout à 148°, point d'ébullition de la butanol-3-one-2 (79).



ACTION DE L'ACÉTATE DE SODIUM.

50 grs de chloro-3-butanone, 100 grs d'acétate de sodium fondu et 300 cc d'acide acétique sont chauffés au bain d'huile pendant 7 heures. Le produit obtenu, étendu d'un grand excès d'eau est extrait à l'éther. Celui-ci, décanté et distillé, laisse un résidu qui bout à 60-61° sous 20 m/m, et à 162° sous la pression atmosphérique. C'est l'acétate de la butanol-3-one-2 :



déjà obtenu par HENRY (79), qui faisait bouillir la chloro-3 butanone avec une solution alcoolique d'acétate de potassium.

(79) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, I, p. 1123.

CONCLUSION

La conclusion la plus immédiate de cette étude est qu'il convient de faire toutes réserves sur l'identité d'un grand nombre de composés obtenus par double décomposition entre les cétones halogénées et divers réactifs alcalins.

La réalité des anomalies rencontrées semble restreindre encore la généralité du principe de substitution, que l'existence des tautoméries synioniques et métaioniques avait déjà fort ébranlée.

Ainsi la présence d'une double liaison conjuguée peut provoquer l'anomalie des substitutions, non seulement lorsque cette liaison s'ionise en résonnance, mais encore lorsqu'elle donne lieu, indépendamment de l'activation de la fonction voisine, à des additions qui conduisent à des produits instables dans le milieu réactionnel.

On peut donc attendre des anomalies du même genre, même dans les cas où la double liaison ne serait pas conjuguée de l'autre fonction. Ces anomalies sont tout à fait de même nature que celles étudiées par MM. PRÉVOST et KIRRMANN dans la tautométrie anneau-chaine (80), mais elles s'expliquent ici sans l'intervention d'ions tripolaires.

Cependant les cétones halogénées sont, comme je l'ai démontré, des agents de synthèse puissants, et l'anomalie de leurs réactions a précisément permis d'atteindre un grand nombre de composés dont la préparation par des voies « normales » semblait difficile.

Je crois que ce travail, s'il n'a pas épuisé le sujet, permettra du moins, dans l'exploitation du champ de recherches que ces corps ouvrent, de prévoir la nature normale des anomalies de la réaction et de mettre à profit ces prévisions.

(80) PRÉVOST et KIRRMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 253

TABLE DES CONSTANTES DES CORPS NOUVEAUX

FORMULES	E _b	D ₄	n _D	F
C ⁶ H ⁵ — CH Cl ¹ — CO — CH ³	107° - 108° s. 6	1,0746 ²⁰⁰	1,53534 ²⁰⁰	
C ⁶ H ⁵ — CH — C (CN) — CH ³	124° 125° s. 13	1,1487 ²⁰⁰	1,51923 ²⁰⁰	
C ⁶ H ⁵ — CH Cl — C (OH) (CO ² C ² H ⁵) — CH ³ ..				71° - 72°
C ⁶ H ⁵ — CH (OC ⁶ H ⁵) — CO — CH ³	191° - 192° s. 19	1,1079 ²⁰⁰	1,56214 ²⁰⁰	
C ⁶ H ⁵ — CH Cl — CO — C ² H ⁵	114°5 - 115° s. 7	1,1251 ²¹⁰	1,52821 ²¹⁰	
C ⁶ H ⁵ — CH — C (CN) — C ² H ⁵	119° - 119°5 s. 4	1,0603 ²¹⁰	1,51370 ²¹⁰	
C ⁶ H ⁵ — CHOH — CO — C ² H ⁵	127° - 127°5 s. 7	1,0881 ²⁰⁰	1,52937 ²¹⁰	
C ⁶ H ⁵ — CH (OCO CH ³) — CO — C ² H ⁵	135° - 135°5 s. 7	1,1452 ²⁰⁰	1,50329 ²¹⁰	
C ⁶ H ⁵ — CH (OC ⁶ H ⁵) — CO — C ² H ⁵	150° - 152° s. 6	1,0848 ²³⁰	1,56061 ²³⁰	77° - 78°
C ⁶ H ⁵ — CH — C (CN) — C ⁶ H ⁵				84°5 - 85°
C ⁶ H ⁵ — CH (OC ⁶ H ⁵) — CO — C ⁶ H ⁵				

$(C^1 H)^2 C Cl - CO - CH^1$					80° - 80°5
$(C^6 H^5)^2 C - C (CN) - CH^1$					193° en s. d.c.
$(C^6 H^5)^2 C \overset{\diagup}{O} Cl - C (OH) (CN) - CH^1$					46°
$(C^6 H^5)^2 C (OCO CH^3) - CO - CH^1$					83° - 85°
$(C^6 H^5)^3 C - CO - CH^1$					82°5 83°
$(C^6 H^5)^2 C Cl - CO - C^6 H^1$					140°5 - 141°
$(C^6 H^5)^2 C - C (CN) - C^1 H^1$					78°
$(C^6 H^5)^2 C (OC^6 H^5) - CO - C^6 H^1$					45°5 - 46°
$C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - C^6 H^1$					82°5 - 83°
$C^6 H^5 - (C^1 H^2 - CH (OC^1 H^3) - CO - C^6 H^1$					
$C^6 H^5 - CH^2 - CH Cl - CO - CH^3$	119°5 - 120°	s. 11	1,1352 ²³⁰	1,53024 ²³⁰	
$C^1 H^5 - CH^2 - CH - C (CN) - CH^3$	130° - 131°	s. 7		1,50977 ²⁴⁰	
$C^1 H^5 - CH^2 - CH \overset{\diagup}{O} / - CHO H - CO - CH^3$	136°	s. 7			
$C^6 H^5 - CH^2 - CH (OCO CH^3) - CO - CH^3$	143°	s. 6			
$C^6 H^5 - CH^2 - CH (OC^6 H^5) - CO - CH^3$	165° - 167°	s. 6			

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) FAVREL et PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 49, 1931, p. 261.
- (2) SOMMIÈRE. — *Thèse Doctorat Université, Nancy*, juillet 1932.
- (3) PRÉVOST et KIRRMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 49, 1931, p. 194 et 1.309.
- (4) PRÉVOST. — *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 2, 1935, p. 1.119.
- (5) COLLET. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 17, 1897, p. 507.
- (6) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, p. 1.123.
- (7) MADELUNG et OBERWEGNER. — *Liebigs Ann.*, 490, 1931, p. 224.
- (8) KIRRMANN. — *Annales de Chimie*, 10^e série, 11, 1929, p. 223.
- (9) TIFFENEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 49, 1931, p. 1.692.
- (10) SENDERENS. — *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 1.338.
- (11) SOMMIÈRE. — *Thèse Doctorat Université, Nancy*, juillet 1932.
- (12) CLIBBENS et NIERENSTEIN. — *Journ. Of. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1.493.
- (13) BARBIER et LOCQUIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 9, 1911, p. 273.
- (14) AUWERS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 50, 1917, p. 1.612.
- (15) GRIGNARD. — *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 1.049.
- (16) DARZENS. — *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 215.
- (17) BECK. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 31, 1898, p. 3.160.
- (18) STÖERMER. — *Ber. d. Ges.*, 39, 1906, p. 2.302 et 2.303.
- (19) WREN. — *Journ. of. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 1.592.
- (20) CARAPELLE. — *Gazetta Chimica Italiana*, 33, 1903, p. 262.
- (21) STÖERMER. — *Ber. de Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 2.302 et 2.303.
- (22) CIAMICIAN et SILBER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 43, 1910, p. 1.540.

- (23) CIAMICIAN et SILBER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 43, 1910, p. 1539.
- (24) SENDENRENS. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 7, 1910, p. 655.
- (25) MAILHE. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 15, 1914, p. 326.
- (26) CONRARD et BISCHOFF. — *Liebigs Ann.*, 204, 1880, p. 182 et 193.
- (27) BODROUX. — *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 235.
- (28) ORECKOW. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 25, 1919, p. 183 et 184.
- (29) SCHRÖTTER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2348.
- (30) GRAEBE et BUNGENER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 12, 1879, p. 1080.
- (31) MEYER et OELKERS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1296.
- (32) GRAEBE et BUNGENER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 12, 1879, p. 1079.
- (33) HEL. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 37, 1904, p. 456.
- (34) LIMPRICHT et SCHWANERT. — *Liebigs Ann.*, 145, 1868, p. 338.
- (35) GATTERMANN. — *Die Praxis d. Org. Chem.*, 12^e édition, p. 287.
- (36) STAUDINGER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 44, 1911, p. 530.
- (37) MEYER. — *Journ. für Prakt. Chem.*, 2^e série, 34, 1886, p. 2.
- (38) MEYER. — *Journ. für Prakt. Chem.*, 2^e série, 52, 1895, p. 243.
- (39) E. P. KOHLER et F. W. BROWN. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4299.
- (40) WERNER. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 1286.
- (41) KOHLER. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 36, 1906, p. 194.
- (42) ANSCHÜTZ et FÖRSTER. — *Liebigs Ann.*, 368, 1909, p. 91.
- (43) PAPCKE. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1336.
- (45) ORECKOW. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 25, 1919, p. 188.
- (46) STAEDEL. — *Liebigs Ann.*, 194, 1878, p. 310.
- (47) RUPE et KERKOVIVS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 1399, remarque II.
- (48) ORECKOW. — *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 25, 1919, p. 109.
- (49) GARDEUR. — *Chem. Zentralblatt*, 1897, 11, p. 661.
- (50) BACON. — *Am. Chem. Journ.*, 38, 1907, p. 86.
- (51) KOHLER. — *Am. Chem. Journ.*, 33, 1905, p. 26.
- (52) LINNEMANN. — *Liebigs Ann.*, 138, 1866, p. 28.

- (53) BLITZ. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 32, 1899, p. 655.
 - (54) DELACRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 13, 1895, p. 860.
 - (55) HALLER et BAUER. — *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 8.
 - (56) CLAISEN et CLAPARÈDE. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 14, 1881, p. 2463.
 - (57) RUPE et KERKOVIVS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 1399, remarque II.
 - (58) MAC KENZIE, MARTIN et RULE. — *Journ. of Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1590.
 - (59) AUWERS et KEIL. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 3911.
 - (60) MEYER et ŒLKERS. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 21, 1888, p. 1300.
 - (61) MAC KENZIE, MARTIN et RULE. — *Journ. of Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1590.
 - (62) VAVON. — *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 1706.
 - (63) GOLESCHMIEDT. — *Mon. f. Chem.*, 22, 1901, p. 661.
 - (64) STÖRMER et WEHLN. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 3558.
 - (65) CLIBBENS et NIERENSTEIN. — *Journ. of Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1493.
 - (66) MEYER et JANNY. — *Ber. d. Chem. Ges.*, 15, 1882, p. 1324.
 - (67) ZANDER. — *Liebigs Ann.*, 224, 1884, p. 62.
 - (68) MOUREU. — *Ann. de Chimie*, 7^e série, 2, 1894, p. 187-191.
 - (69) OBREGIA. — *Liebigs Ann.*, 268, 1892, p. 338.
 - (70) TIFFENEAU. — *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1539.
 - (71) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1902, II, p. 928.
 - (72) NEF. — *Liebigs Ann.*, 335, 1904, p. 263.
 - (73) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1907, I, p. 1314.
 - (74) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, I, p. 1123.
 - (75) BRUHL. — *Liebigs Ann.*, 203, 1880, p. 19.
 - (76) ZANDER. — *Liebigs Ann.*, 224, 1884, p. 77.
 - (77) TIFFENEAU. — *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 650.
 - (78) DARZENS. — *Comptes rendus*, 141, 1905, p. 768.
 - (79) HENRY. — *Chem. Zentralblatt*, 1900, I, p. 1123.
 - (80) PRÉVOST et KIRRMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 53 1933, p. 253.
-

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE THÉORIQUE.	1
<i>Exposé des résultats d'ensemble</i>	11
Préparation des cétones α chlorées	11
Action de la potasse sèche.	14
Action du méthylate de sodium.	20
Action du cyanure de potassium.	20
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	25
Action de l'eau en présence de carbonate de sodium.	29
Action de l'acétate de sodium.	30
Action du phénol sodé.	31
Action des magnésiens.	34
PARTIE EXPÉRIMENTALE.	37
<i>Chloro-1-phényl-1-propanone-2</i>	38
Préparation.	38
Action de la potasse sèche	40
Action du méthylate de sodium.	41
Action du cyanure de potassium	42
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	45
Action de l'eau en présence de carbonate de sodium.	46
Action de l'acétate de sodium	47
Action du phénol sodé.	48
Action du bromure de phényl-magnésium.	49
<i>Chloro-1-phényl-1-butanone-2</i>	50
Préparation.	50
Action de la potasse sèche.	51
Action du méthylate de sodium.	52
Action du cyanure de potassium	53
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	54

Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	98
Action de l'eau en présence de carbonate de sodium.	99
Action de l'acétate de sodium.	99
<i>Chloro-3-butanone.</i>	100
Préparation.	100
Action de la potasse sèche.	100
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	102
Action de l'eau en présence de carbonate de sodium.	103
Action de l'acétate de sodium.	103
<i>Chloro-1-butanone-2.</i>	
Action de la potasse sèche.	101
Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.	102
CONCLUSIONS.	105
Tableau des corps nouveaux.	106
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	109

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ANISOTROPIE OPTIQUE DES MOLÉCULES

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 31 janvier 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 1^{er} février 1936.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ.

